



COMPUTERSIMULATION MECHANISCHER EIGENSCHAFTEN VON POLYMEREN

Vom Fachbereich Physik
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
Dissertation

angefertigt von

Dipl. Phys. Michael Kröhn

aus Aschaffenburg/Bayern

Referent: Priv.-Doz. Dr. Ingo Alig
Korreferent: Prof. Dr. Helmut Wipf

Tag der Einreichung: 27.11.2001
Tag der Prüfung: 06.02.2002

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	5
2	MOLEKULARES SIMULIEREN MIT KRAFTFELDMETHODEN	8
2.1	Das atomistische Kraftfeld	8
2.2	Numerische Verfahren mit Kraftfeldern	10
2.2.1	Molekulardynamik	11
2.2.2	Energieminimierung	12
2.2.3	Monte Carlo Verfahren	14
2.3	Simulation von Polymersystemen	15
2.3.1	Generierung einer Startstruktur	15
2.3.2	Optimierung der Startstrukturen	21
2.3.3	„Ultrasoft potentials“	26
3	MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN	29
3.1	Lineare Elastizität	30
3.2	Simulationsmethoden	34
3.2.1	Statische Deformation	36
3.2.2	Subtraktionsmethode	39
3.2.3	Gleichgewichtsfluktuationen	44
3.3	Mikromechanische Modelle	46
3.3.1	Modellebenen zur Beschreibung teilkristalliner Polymere	47
3.3.2	Modell für Lamelleneigenschaften	50
3.3.3	Faser-Matrix-Modell von Halpin und Kardos	53
3.4	Größere Deformation der amorphen Zellen	59
3.4.1	Konformationsänderungen	60
3.4.2	Freies Volumen und Voronoi Parkettierung	62
4	EXPERIMENTELLE CHARAKTERISIERUNG	65
4.1	Polyethersulfon	65
4.1.1	Allgemeine Eigenschaften	65
4.1.2	Kalorimetrische Messungen	66
4.1.3	Röntgenweitwinkelstreuung	66
4.1.4	Ultraschallreflexionsverfahren	67
4.2	Polypropylen	71
4.2.1	Allgemeine Eigenschaften	71
4.2.2	Kalorimetrische Messungen	72
4.2.3	Röntgenweitwinkelstreuung	73
4.2.4	Dynamisch-mechanische Analyse	75
4.2.5	Experimentelle Ergebnisse	76

5	ERGEBNISSE DER SIMULATION	78
5.1	Generierung der Modellzellen	78
5.1.1	Amorphe Modellzellen	78
5.1.2	Kristalline Modellzellen	83
5.2	Elastische Eigenschaften	92
5.2.1	Amorphe Systeme	92
5.2.2	Kristalline Strukturen	102
5.2.3	Mikromechanisches Modell für teilkristalline Strukturen	114
5.3	Simulation größerer Deformationen	118
5.3.1	Konformationsänderungen	118
5.3.2	Volumenverteilung der Voronoi Polyeder	126
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	131
7	LITERATURVERZEICHNIS	133
8	ANHANG	139

*„Alles Gescheite ist schon gedacht worden, man
muß nur versuchen, es noch einmal zu denken.“
(Johann Wolfgang von Goethe)*

1 EINLEITUNG

Die Charakterisierung physikalischer Eigenschaften geschieht durch das Experiment, deren Verständnis liefert die Theorie. Daneben hat sich als relativ neue Methode die Computersimulation etabliert. Sie generiert ein Modell der Natur, das anschließend mit numerischen Verfahren analysiert werden kann. Die Generierung geschieht unter Zuhilfenahme theoretischer Überlegungen und experimenteller Befunde, so daß ein möglichst realistisches Abbild erzeugt wird. Durch Beobachtung der dem Rechner zugänglichen Parameter lassen sich Prozesse verstehen und im realen Experiment gezielt beeinflussen. In der Polymerforschung wird die Computersimulation eingesetzt, um Materialeigenschaften vorherzusagen und zu verbessern. Auch die Aufklärung unbekannter Kristallstrukturen gehört zu ihren Aufgaben. Modelle werden dabei meist schon auf molekularer Ebene entwickelt, sodaß man in diesem Zusammenhang von „Molecular Modeling“ spricht [1, 2, 3, 4, 5]. Abgesehen von der Vermeidung aufwendiger und teurer experimenteller Synthese- und Analysereihen liegt der Vorteil der Methode darin, Einblicke gewinnen zu können, die in der Praxis nur mit hohem experimentellem Aufwand zu realisieren sind.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den mechanischen Eigenschaften polymerer Festkörper. Ausgangspunkt sind verschiedene Modellsysteme, die sich in chemischer Struktur, räumlicher Struktur und Zelldimensionen voneinander unterscheiden. Zum einen wurde Polyethersulfon als amorphe Struktur herangezogen, wobei mehrere Ensemble von Zellen mit unterschiedlicher Zellgrößen generiert wurden. Isotaktisches Polypropylen wurde als amorphe und kristalline Struktur modelliert, um die teilkristallinen mechanischen Eigenschaften abzuleiten.

Unterstützt wurde die Modellierung durch begleitende Experimente. Der Vergleich mit Röntgenstreudaten ermöglichte eine Beurteilung der Qualität der generierten Strukturen. Aus dynamisch-mechanischen und Ultraschallreflexionsmessungen wurde das mechanische Verhalten bestimmt und dem der Simulation gegenübergestellt.

Die mechanischen Kenngrößen von amorphem Polyethersulfon und der amorphen und kristallinen Phase von isotaktischem Polypropylen wurden mittels dreier Methoden berechnet. Die „statische Methode“, die erstmals von Theodorou und Suter angewandt wurden [6, 7], charakterisiert die po-

tentielle Energiehyperfläche in Abhängigkeit der Deformation. Es handelt sich um ein molekularmechanisches Verfahren, bei dem schrittweise die Modellzelle deformiert und energieminiert wird. Die „Fluktuationsmethode“ analysiert Gleichgewichtsfluktuationen der Zellparameter während der Molekulardynamik [9]. Sie wurde abgeleitet aus allgemeineren, nicht polymerspezifischen Überlegungen von Parinello und Rahman [10]. Die „Subtraktionsmethode“ ermittelt die Differenz der molekularen Spannung zwischen deformiertem (gestörtem) und ungestörtem System während einer Molekulardynamik. Die Störung ist eine instantane Änderung der periodischen Randbedingungen, die das System aus dem Gleichgewicht bringt. Die Methode wurde erstmals von Cicotti *et al* vorgestellt [11] und ist in einiger Ausführlichkeit von Allen und Tildesley beschrieben worden [12]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode erstmals an Polymersystemen erprobt [13]. Weiterhin sollen die drei Methoden einander kritisch gegenübergestellt werden.

Bei der Berechnung teilkristalliner Eigenschaften sind neben den Einzelphasen auch die sich bildenden Überstrukturen relevant. Makromoleküle – mit Ausnahme dünner Filme – erstarren aufgrund ihres hohen Molekulargewichts in der Regel nicht vollständig kristallin. Molekülketten, die sich parallel zueinander anordnen, bilden Lamellen aus. Die Längsrichtung der Lamelle ist dabei senkrecht zu den Molekülketten. Bei Abwesenheit äußerer mechanischer Felder bildet sich vielfach eine sphärische kristalline Überstruktur, der Sphärolith, an dem viele Lamellen beteiligt sind. In den Zwischenräumen zwischen den einzelnen Lamellen befindet sich amorphe Phase. In dieser Arbeit werden mikromechanische Modelle herangezogen, um aus den simulierten mechanischen Eigenschaften von amorphen und kristallinen Systemen die teilkristallinen mechanischen Moduli zu berechnen [14, 15]. Mikromechanische Modelle werden zur Beschreibung elastischer Eigenschaften teilkristalliner Polymere seit langem benutzt. Die konsistente Berechnung dieser Eigenschaften wird voneinander getrennt mit molekularmechanischen und molekulardynamischen Ergebnissen aus der atomistischen Simulation [16] durchgeführt.

Darüber hinaus wurde die Fragestellung untersucht, wie sich die Größe der simulierten Modellzellen auf die Berechnungen auswirkt, d.h. wie die Ergebnisse von Zahl und Länge der Polymerketten im Modell beeinflusst werden. Während das Verhalten in der Schmelze von kooperativen Bewegungen im Bereich von Mikrometern bestimmt wird, liegen die Größenverhältnisse für die mechanischen Eigenschaften im glasartig eingefrorenen Festkörper bei einigen bis einigen zehn Nanometern und somit der atomistischen Simulation zugänglich. Es soll untersucht werden, inwieweit Unterschiede in

den Resultaten für unterschiedliche Systemgrößen vorlagen. Die Untersuchungen wurden an drei Ensembles unterschiedlich großer amorpher Modellzellen mit der statischen Methode durchgeführt.

Abschliessend wurde das Verhalten der amorphen Modellzellen bei größeren Deformationen untersucht. Während diesbezüglich die Mechanismen in kristallinen Festkörpern gut verstanden sind, sind sie bei amorphen Systemen noch immer stark diskutiert. Es wird angenommen, daß der wesentliche Anteil der Deformationsenergie in innerer Energie der Einzelketten gespeichert wird, was durch kalorimetrische Experimente belegt wird [17, 18]. Es soll der Frage nachgegangen werden, ob die Einzelketten diese Energie bei stärkeren Deformationen wieder abbauen und durch intramolekulare Konformationsänderungen in energetisch günstigere Konformationen übergehen. Darüber hinaus wurde wiederum die Abhängigkeit der Berechnungen von der Größe der Modellzellen untersucht.

Da die statische Methode die innere Energie der Zelle berechnet, wurde sie benutzt, um Deformationen im reversibel nicht-Hooke'schen Bereich bis einige zehn Prozent zu untersuchen. Die Ergebnisse sollen Aufschluß geben über intramolekulare Konformationsänderungen im amorphen Polymerfestkörper bei größeren Deformationen geben. Insbesondere wurde gezeigt, dass Konformationsänderungen unabhängig von der Größe der Modellzelle immer homogen über die gesamte Modellzelle verteilt sind. Weiterhin wurde die Voronoi-Volumenverteilung vor und nach Konformationsänderungen bei größeren Deformationen berechnet. Diese gibt Aufschluss über die Beweglichkeit der Kettensegmente.

Die Berechnung mechanischer Eigenschaften teilkristalliner Polymere aus Ergebnissen der atomistischen Simulation, die Untersuchung der Abhängigkeit der Berechnungen von der Größe der amorphen Modellzellen und die Charakterisierung des Verhaltens im reversibel nicht-Hooke'schen Bereich durch eine Voronoi-Volumenverteilung sind bislang in der Literatur noch nicht behandelt.

Inhaltlich gliedert sich die Arbeit in die folgenden Abschnitte: Zunächst werden im nächsten Kapitel die grundlegenden Algorithmen zur atomistischen Simulation von Polymeren erläutert. Anschliessend werden Verfahren zur Bestimmung der elastischen mechanischen Eigenschaften und zur Charakterisierung nicht-Hooke'schen mechanischen Verhaltens dargestellt. Die experimentelle Untersuchung der in dieser Arbeit verwendeten Stoffsysteme steht im Mittelpunkt von Kapitel 4. Die Resultate werden den aus der Simulation berechneten Werten in Kapitel 5 gegenübergestellt. Kapitel 6 schliesst die Arbeit mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick ab.

*„Ich glaube, sein Trick bestand in der Fähigkeit,
tote Dinge zum Leben zu erwecken.“
(Paul Auster, „Im Land der letzten Dinge“)*

2 MOLEKULARES SIMULIEREN MIT KRAFTFELDMETHODEN

In dieser Arbeit wurden Polymersysteme mit Hilfe von Kraftfeldmethoden simuliert. Ein Kraftfeld beschreibt die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Atomen des Moleküls oder des Modellsystems. Es kann aus experimentellen Daten oder quantenmechanischen Rechnungen abgeleitet werden. Mit ihm lassen sich die numerischen Verfahren, wie Molekulardynamik, Energieminimierung oder Monte Carlo Methoden durchführen, die in dieser Arbeit zur Anwendung kamen.

2.1 Das atomistische Kraftfeld

Um Polymersysteme, bestehend aus mehreren tausend Atomen zu simulieren, wird die Darstellung der Atome, im Vergleich zur exakten quantenmechanischen Beschreibung, vereinfacht. Die Vereinfachung besteht darin, dass Atome als partial geladene Massepunkte aufgefasst werden. Die Partialladung ist der durch die negativ geladenen Elektronen nicht oder überkompensierte Teil der positiven Kernladung (elektrostatische Wechselwirkung). Zur Darstellung eines Moleküls werden die Atome durch harmonische Potentiale (mit entsprechenden "Federkonstanten") miteinander verbunden. Zusätzlich werden auch nichtbindende Kräfte zwischen den Atomen berücksichtigt. Die Summe der Wechselwirkungsterme wird zur gesamten potentiellen Energie des Moleküls oder des von aus vielen Atomen und Molekülen bestehenden Modellsystems in Abhängigkeit der Atomkoordinaten zusammengefaßt und Kraftfeld genannt.

Folglich setzt sich der analytische Ausdruck für das Kraftfeld aus Beiträgen Coulomb-, van-der-Waals-Wechselwirkung, sowie Termen, die die chemischen Bindungsverhältnisse wiedergeben, zusammen. Abgesehen von einem Teil der amorphen und kristallinen Polypropylenzellen, die mit einem vereinfachten Kraftfeld (siehe Anhang) und der Software von Professor Clarke aus Manchester gerechnet wurden, wurden die meisten Simulationen mit der Software von MSI/Biosym und dem mitgelieferten Polymer-Consistent-Forcefield („*pcff*“) durchgeführt [20]. Ein Beispiel für ein Kraftfeld ist in Gleichung 2.1 dargestellt. Eine schematische Darstellung der einzelnen Terme zeigt Abbildung 2.1.

$$\begin{aligned}
U = & \sum_i K_2 (\|\vec{r}_i - \vec{r}_{i-1}\| - r_0)^2 + \sum_i H_b (\mathbf{b}_i - \mathbf{b}_0)^2 + \sum_i H_f (1 - \cos[3\mathbf{f}_i]) + \\
& + \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{\mathbf{e}_{ij} r_{ij}} + \sum_{i < j} \left(\frac{C_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^6} \right) + \sum_i F_{rr'} (\|\vec{r}_i - \vec{r}_{i-1}\| - r_0) (\|\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i\| - r_0) + \\
& + \sum_i F_{bb'} (\mathbf{b}_i - \mathbf{b}_0) (\mathbf{b}_{i+1} - \mathbf{b}_0) + \sum_i F_{rb} (\|\vec{r}_i - \vec{r}_{i-1}\| - r_0) (\mathbf{b}_i - \mathbf{b}_0) + \\
& + \sum_i (\|\vec{r}_i - \vec{r}_{i-1}\| - r_0) H_f \cos[3\mathbf{f}_i] + \sum_i (\mathbf{b}_i - \mathbf{b}_0) H_f \cos[3\mathbf{f}_i]
\end{aligned} \quad (2.1)$$

\vec{r}_i ist der Ortsvektor des i -ten Atoms in kartesischen Koordinaten. \mathbf{b}_i und \mathbf{f}_i sind die Bindungswinkel und Torsionswinkel, die durch zwei bzw. drei aufeinanderfolgende Bindungsvektoren gebildet werden. r_0 und \mathbf{b}_0 sind die Gleichgewichtswerte für Bindungslänge und -winkel. r_{ij} ist der Abstand $\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|$ zweier Atome. K_2 , H_b und H_f sind die atomspezifischen Kopplungskonstanten. q_i ist die Partialladung des i -ten Atoms und \mathbf{e}_{ij} , C_{ij} und D_{ij} die atomspezifischen Kopplungsterme für die elektrostatische und die Lennard-Jones-Wechselwirkung. $F_{rr'}$, $F_{bb'}$ und F_{rb} sind Kopplungskonstanten für Terme, die gemischte Produkte benachbarter Größen beinhalten.

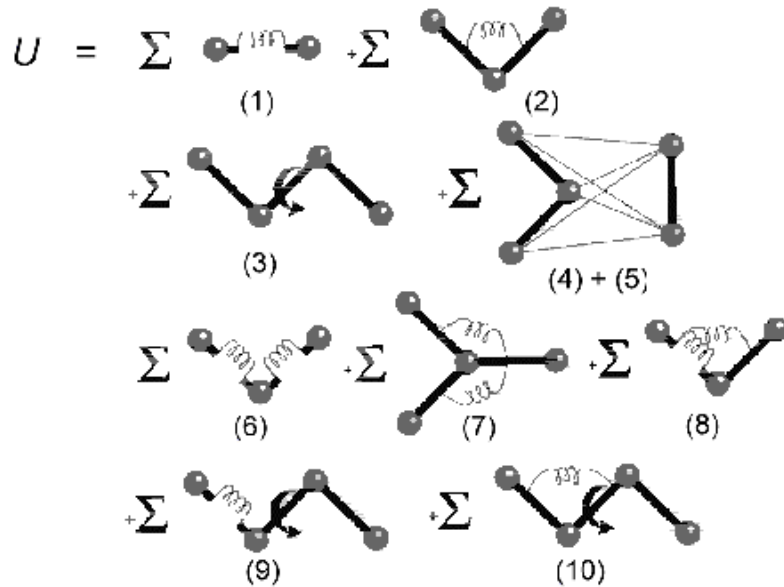


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Beiträge zum Kraftfeld.

Die Beiträge (1) bis (5) in Abbildung 2.1 hängen nur von jeweils einer Variablen ab, die Beiträge (6) bis (10) enthalten gemischte Produkte benachbarter Größen. Die Summanden für Bindungsabstand (1) und Bindungswinkel (2) werden harmonisch approximiert. Die Potentialform dieser und der Torsionswinkel (3) wird aus quantenmechanischen *ab initio* Rechnungen ermittelt. Für die Tor-

sionswinkel ergeben sich bei Kohlenstoffketten mit Einfachbindungen drei stabile Zustände, deren energetisch günstigster mit „trans“, die beiden anderen mit „gauche plus“ und „gauche minus“ bezeichnet werden. In Gleichung 2.1 wurde ein vereinfachter Ausdruck mit einer Kosinus-Abhängigkeit vom Torsionswinkel φ_i benutzt, sodass die Energien des „trans“- und der „gauche“-Zustände gleich sind. Nachdem die Potentialform aus quantenmechanischen Rechnungen ermittelt wurde, werden die Kopplungskonstanten der Beiträge (1) bis (3) aus Vergleich mit IR-spektroskopischen experimentellen Daten bestimmt.

Die Summanden (4) und (5) aus Abbildung 2.1 beschreiben intra- und intermolekularen Wechselwirkungen. Der elektrostatische Beitrag (4) klingt mit r^{-1} am schwächsten ab und liefert selbst für große Distanzen einen gewissen Beitrag. Aufgrund kurzfristiger temporärer Dipolmomente, die in benachbarten Segmenten gegensätzliche Dipolmomente induzieren, existiert des weiteren eine attraktive Wechselwirkung, die eine r^{-6} Abhängigkeit zeigt. Dieser wirkt auf kurze Distanzen ein repulsiver Term aufgrund des Pauli-Verbots mit einer r^{-12} Abhängigkeit entgegen. Beide bilden das in Beitrag (5) dargestellte Lennard Jones Potential.

Die Beiträge (6) bis (10) beinhalten gemischte Produkte zweier in der klassischen Physik unabhängiger, benachbarter Größen dar. Um die Menge der dadurch hinzugekommenen unbekannten Kraftfeldparameter zu bestimmen, müssen notwendigerweise quantenmechanische Methoden herangezogen werden. Die Erweiterung um Beiträge mit gemischten Produkten verbessert die Beschreibung der Modellsysteme und deren Modellierung [19, 20].

Mit Hilfe des Kraftfelds aus Gleichung 2.1 läßt sich für eine gegebene Konfiguration $\{\vec{r}_i\}$ von N Atomen und Kenntnis ihrer Bindungen, die potentielle Energie $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ berechnen. Dies ist die Grundlage der im folgenden vorgestellten numerischen Verfahren, die die Zeitentwicklung eines Modellsystems, die Energieminimierung und die Monte Carlo Simulation bewerkstelligen.

2.2 Numerische Verfahren mit Kraftfeldern

In diesem Abschnitt sollen drei numerische Verfahren erläutert werden, die bei der Simulation mit Kraftfeldern zum Einsatz kommen: Die Molekulardynamik [21, 22], die Energieminimierung [21, 23] und das Monte Carlo Verfahren [24, 25, 26]. Die Molekulardynamik löst iterativ die Newton'schen Bewegungsgleichungen. Sie wird in dieser Arbeit bei der Generierung der Modellzellen und bei der Simulation mechanischer Eigenschaften mit der Fluktuations- und Subtraktionsmethode eingesetzt.

Die Energieminimierung optimiert eine gegebene Konfiguration hinsichtlich der potentiellen Energie. Durch schrittweise Deformation von Modellzellen mit anschliessender Energieminimierung ließ sich in dieser Arbeit der Pfad energieoptimaler Zustände modellieren, dem ein klassisches System unter Deformation folgt. Dies ist die Grundlage der statischen Methode zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften. Monte Carlo Verfahren berechnen schließlich die Wahrscheinlichkeit von Konfigurationen, und Treffen eine Auswahl auf Grundlage der Wahrscheinlichkeiten. Hier wurden sie bei der statischen Methode eingesetzt, um den Einfluss konformationsentropischer Beiträge zum mechanischen Verhalten abzuschätzen.

2.2.1 Molekulardynamik

Die Molekulardynamik basiert auf den Newton'schen Bewegungsgleichungen:

$$-\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} \quad (2.2)$$

$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ ist das in Gleichung 2.1 dargestellte Kraftfeld, daß von allen Teilchenkoordinaten $\vec{r}_i(t)$ abhängt. m_i ist die Masse des i -ten Teilchens, t die Zeit.

Der Gradient auf der linken Seite von Gleichung 2.2 wird explizit berechnet, die Zeitableitung auf der rechten Seite durch den Differenzenquotienten genähert, mit Δt als Diskretisierungsschrittweiten. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen galt $\Delta t = 1 \text{ fs}$. Für größere Schrittweiten war die Näherung nicht mehr erfüllt, da der lineare Bereich von Gleichung 2.2 dann verlassen wird. Auflösen nach den Koordinaten $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ des neuen Zeitschritts $t + \Delta t$ ergibt:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) - \frac{1}{m_i} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \Delta t^2 \quad (2.3)$$

Wiederholen der Vorgehensweise Zeitschritt für Zeitschritt erlaubt ein iteratives Lösen der Zeitentwicklung des Modellsystems für das gegebene Kraftfeld. Die programmtechnische Umsetzung von Gleichung 2.3 wird als Verlet Algorithmus bezeichnet [22].

Die Geschwindigkeit der Atome läßt sich über den Differenzenquotienten zu jedem Zeitschritt zu

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.4)$$

bestimmen. Daraus lässt sich der Spannungstensor \vec{S} , der später für die Fluktuations- und Subtraktionsmethode benötigt wird, berechnen [12].

$$\vec{S} = \frac{1}{V} \left(\sum_i^N m_i \vec{v}_i \vec{v}_i^T + \frac{1}{3} \sum_i^N \vec{r}_i \left(\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right)^T \right) \quad (2.5)$$

V ist das Volumen der Modellzelle, N die Zahl der Atome. Der Spannungstensor \vec{S} wird aus dyadischen Produkten $\vec{v}_i \vec{v}_i^T$ und $\vec{r}_i \left(\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right)^T$ berechnet. Das dyadische Produkt \vec{A} zweier beliebiger Vektoren \vec{a} und \vec{b} ist definiert als

$$\vec{A} = \vec{a} \vec{b}^T = \begin{pmatrix} a_1 b_1 & a_1 b_2 & a_1 b_3 \\ a_2 b_1 & a_2 b_2 & a_2 b_3 \\ a_3 b_1 & a_3 b_2 & a_3 b_3 \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

a_i und b_i sind die Komponenten der Vektoren \vec{a} und \vec{b} .

Die Temperatur des Modellsystems, die für isotherme Simulationen, wie sie in dieser Arbeit durchweg durchgeführt wurden, benötigt wird, kann aus der kinetischen Energie der Atome berechnet werden.

$$T = \frac{\sum_i^N |\vec{p}_i|^2 / 2m_i}{3/2 N k_B} \quad (2.7)$$

p_i ist der Impuls des i -ten Atoms, m_i seine Masse, N die Gesamtzahl aller Atome und k_B die Boltzmann Konstante.

Um eine Molekulardynamiksimulation bei konstantem Druck oder konstanter Temperatur durchzuführen, werden in jedem Schritt Druck und Temperatur nach Gleichungen 2.5 und 2.7 berechnet und bei Abweichung die Koordinaten der Atome oder die Geschwindigkeiten mit einem Faktor skaliert.

2.2.2 Energieminimierung

Das zweite Verfahren, dass an dieser Stelle beschrieben werden soll, ist die Energieminimierung. Mit ihr lassen sich lokale Grundzustände berechnen, wie sie beispielsweise für die statische Methode benötigt werden. Ausgehend von einer gegebenen Konfiguration $\{\vec{r}_i\}_0$ von Atomkoordinaten, wird die damit verbundene potentielle Energie $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ minimiert. Im lokalen Minimum soll gelten:

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = 0 \quad (2.8)$$

$\vec{\nabla}_{\vec{r}_i}$ ist der Gradient längs des Vektors \vec{r}_i . Im lokalen Minimum ist Gleichung 2.8 für alle Richtungen \vec{r}_i unabhängig erfüllt.

Ein numerisches Verfahren, dass mit einer gegebene Ausgangskonfiguration $\{\vec{r}_i\}_0$ die Konfiguration $\{\vec{r}_i\}_{\min}$ des lokalen Minimums sucht und approximiert, ist das „conjugate gradients“- oder cg-Verfahren [23]. Es wurde in dieser Arbeit ausschliesslich benutzt. Aus den Gradienten der potentiellen Energie $\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ und den zweiten Ableitungen $\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \vec{\nabla}_{\vec{r}_j} U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ für eine gegebene Konfiguration $\{\vec{r}_i\}_k$ (k -ter Optimierungsschritt), wird in diesem Verfahren die neue Konfiguration $\{\vec{r}_i\}_{k+1}$ bestimmen zu

$$\vec{r}_{i,k+1} = \vec{r}_{i,k} - \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \Big|_{\{\vec{r}_i\}_k} \cdot \vec{g}_{i,k}}{(\vec{g}_{i,k})^T (\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \vec{\nabla}_{\vec{r}_j} U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)) \Big|_{\{\vec{r}_i\}_k} \cdot \vec{g}_{i,k}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \Big|_{\{\vec{r}_i\}_k} \quad (2.9)$$

Die Vektoren $\{\vec{g}_i\}_k$ werden aus den Gradienten $\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\{\vec{r}_i\}_k)$ der potentiellen Energie für die Konfiguration $\{\vec{r}_i\}_k$ berechnet. Sie werden in jedem Optimierungsschritt bestimmt, indem für den ersten Schritt

$$\vec{g}_{i,0} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \Big|_{\{\vec{r}_i\}_0} \quad (2.10)$$

und für den $(k+1)$ -ten Schritt

$$\vec{g}_{i,k+1} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \Big|_{\{\vec{r}_i\}_k} + \frac{\left| \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \Big|_{\{\vec{r}_i\}_k} \right|^2}{\left| \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \Big|_{\{\vec{r}_i\}_{k-1}} \right|^2} \vec{g}_{i,k} \quad (2.11)$$

berechnet wird. Die potentielle Energie $\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ und die zweiten Ableitungen $\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \vec{\nabla}_{\vec{r}_j} U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ werden numerisch ausgewertet, indem sie für die jeweiligen Koordinaten $\{\vec{r}_i\}_k$ durch Differenzenquotienten ersetzt werden.

Auf diese Weise lässt sich, ausgehend von einer Startkonfiguration $\{\vec{r}_i\}_0$, das lokale Minimum $\{\vec{r}_i\}_{\min}$ schrittweise approximieren.

2.2.3 Monte Carlo Verfahren

Eine dritte Methode, die mit Kraftfeldern arbeitet, ist das Monte Carlo Verfahren [24, 25, 26]. In dieser Arbeit wird eine Erweiterung der statischen Methode vorgestellt, die ein Monte Carlo Kriterium beinhaltet. Dabei handelt es sich um die Auswahl einer Konfiguration aus einem gegebenen Ensemble möglicher Konfigurationen $\{\vec{r}_i\}_k$ ($1 \leq k \leq K$, K : Anzahl der Konfigurationen). Die potentielle Energie $U(\{\vec{r}_i\}_k)$ führt über einen Boltzmann Faktor zur Wahrscheinlichkeit der einzelnen Konfiguration. Es gilt:

$$P(\{\vec{r}_i\}_k) \propto \exp\left[-\frac{U(\{\vec{r}_i\}_k)}{k_B T}\right] \quad (2.12)$$

k_B ist wiederum die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur, bei der die Rechnung durchgeführt werden soll.

Die Wahrscheinlichkeiten werden so normiert, dass gilt:

$$\sum_{k=1}^K P(\{\vec{r}_i\}_k) = 1 \quad (2.13)$$

K ist die Anzahl der möglichen Konfigurationen.

Das Monte Carlo Verfahren besteht darin, eine für das gesamte Ensemble von Konfigurationen repräsentative Konfiguration suchen. Dies geschieht, indem zufällig eine der K Konfigurationen ausgewählt wird, und ihre Wahrscheinlichkeit $P(\{\vec{r}_i\}_k)$ mit einer Zufallszahl zwischen Null und Eins verglichen wird. Ist die Zufallszahl kleiner als die Wahrscheinlichkeit, wird die Konfiguration akzeptiert. Ist sie größer, wird die Konfiguration verworfen und eine neue zufällig bestimmt. Das Verfahren wiederholt sich dann solange, bis zum ersten Mal eine Zufallszahl kleiner als die Wahrscheinlichkeit ist.

Diese Vorgehensweise wird für die Generierung von Startstrukturen benutzt. Die Modellkette wird Stück für Stück aufgebaut, wobei jedes neue Segment mit zufälliger Orientierung an die Kette gebunden wird. Der Unterschied der potentiellen Energie mit dem weiteren Segment und ohne be-

stimmt den Boltzmann-Faktor 2.12. Bei Ablehnung wird das Segment neu orientiert und der Vorgang wiederholt sich.

2.3 Simulation von Polymersystemen

In der Natur liegen Polymere amorph oder teilkristallin vor. In teilkristallinen Polymeren bildet sich eine kristalline Überstruktur aus, die amorphe Bereiche einschließt. Mit der atomistischen Simulation, die aufgrund der Rechnerkapazitäten nur Systeme mit einigen tausend Atomen berechnen kann, ist die Modellierung von amorphen und kristallinen Modellzellen möglich. Daraus lassen sich für das glasig erstarrte, amorphe Polymere direkt mechanische Eigenschaften simulieren, während für teilkristalline Polymere die mechanischen Eigenschaften der beiden Phasen mit geeigneten Modellen kombiniert werden müssen. Im einfachsten Fall kann dabei der Einfluss der Grenzflächen vernachlässigt werden.

In dieser Arbeit wurden die mechanischen Eigenschaften von amorphem Polyethersulfon und teilkristallinem Polypropylen simuliert und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Für die Simulation wurden amorphe Zellen des Polyethersulfons und amorphe und Kristallzellen des Polypropylens generiert und die numerischen Methoden, die im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurden, auf diese angewandt.

Die Generierung von Modellzellen gliedert sich in zwei Schritte: Dem Aufbau einer Startstruktur und deren Optimierung. Aus den Modellzellen lassen sich Röntgenstreukurven berechnen, die mit experimentellen Daten verglichen werden können. Die Optimierung wird daher solange fortgesetzt bis eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Röntgenstreu-Experiment und simulierten Streudaten vorliegt. Zusätzlich wird die experimentell bestimmte Dichte als Kriterium für die Qualität der generierten Zellen verwendet.

2.3.1 Generierung einer Startstruktur

Amorphe und kristalline Polymermodelle lassen sich unter Benutzung periodischer Randbedingungen darstellen. Eines oder mehrere Moleküle befinden sich in einer Modellzelle mit Vektoren \vec{l}_x , \vec{l}_y und \vec{l}_z , die die Modellzelle aufspannen. Für die Dichteverteilung $\rho(\vec{r})$ gilt

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + a\vec{l}_x + b\vec{l}_y + c\vec{l}_z) \quad (2.14)$$

$\mathbf{r}(\vec{r})$ ist die Dichteverteilung des Polymersystems, a, b und c positive oder negative ganze Zahlen oder Null. Die Vektoren \vec{l}_x , \vec{l}_y und \vec{l}_z sind nicht notwendigerweise orthogonal.

Das bedeutet, daß die Modellzelle nach allen Seiten durch Anfügen eines identischen Bildes periodisch fortgesetzt wird. Stetigkeit wird gewährleistet, indem ein Molekül, das den Rand der Modellzelle erreicht, auf der gegenüberliegenden Seite fortgesetzt wird. Die ursprünglich generierte Kette wird im allgemeinen als Mutterkette, die periodischen Bilder als Bildketten bezeichnet. Abbildung 2.2 stellt den Inhalt von Gleichung 2.14 für das Beispiel einer einfachen Kohlenstoffkette in einer kubischen Zelle graphisch dar.

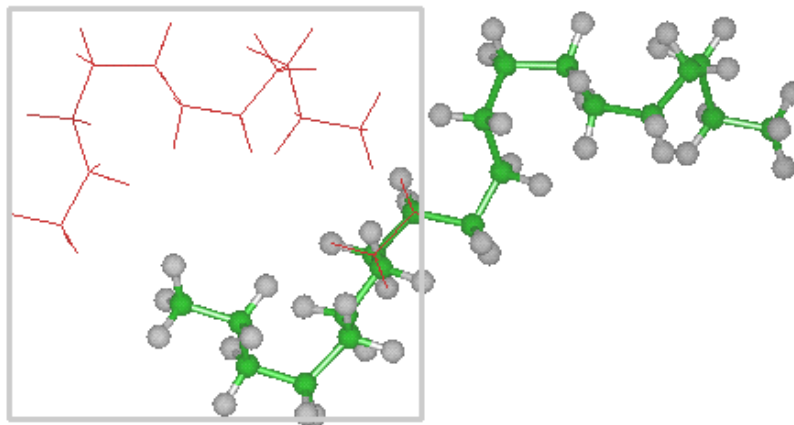


Abbildung 2.2: Graphische Darstellung der periodischen Randbedingungen, Mutterkette als Kalottenmodell (Grün), Tochterkette als Bindungsstriche (Rot).

Durch die periodischen Randbedingungen hat das amorphe oder kristalline Modellsystem mit seinen periodischen Bildern eine unendliche Ausdehnung. Die Summen in der potentiellen Energie aus Gleichung 2.1 gehen damit über unendlich viele Beiträge. In der Simulation müssen Vereinfachungen getroffen werden, die eine explizite Berechnung von Wechselwirkungen weit voneinander entfernter Atome umgeht, damit der Rechenaufwand endlich bleibt. Dieses Fernfeld wird für amorphe Zellen und Kristallzellen unterschiedlich behandelt.

In dieser Arbeit wurde für amorphe Systeme hauptsächlich mit einer Abschneidelänge d gerechnet. In einigen Fällen wurde davon abweichend eine Multipolentwicklung durchgeführt. Beide Verfahren sollen nun erläutert werden.

Die Abschneidelänge d , auch „cut off“ genannt, ist eine Größe, die mit den Teilchenabständen $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ in den Potentialtermen aus Gleichung 2.1 verglichen wird. Ist der Teilchenabstand größer,

wird der Beitrag zur potentiellen Energie ignoriert. Liegt der Teilchenabstand innerhalb der „cut off“ Distanz d , wird er nach der entsprechenden Formel berechnet.

Der „Übergang“ beim Abstand d kann abrupt erfolgen, d.h. für die Wechselwirkung $U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ zwischen Teilchen i und Teilchen j gilt

$$U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)_{cutoff} = \begin{cases} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j), & \text{für } |\vec{r}_i - \vec{r}_j| < d \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.15)$$

$U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ ist das Kraftfeld aus Gleichung 2.1 mit zwei Teilchen i und j , deren Abstand gegeben ist durch $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. d ist die „cut off“ Distanz.

Eine andere Möglichkeit ist, in einem „Übergangsbereich“ Δd um den Abstand d die Wechselwirkung $U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ mit einer Spline-Funktion anzupassen, die für alle Abstände größer $d + \Delta d/2$ Null ist. Da Energieminimierungs-Algorithmen wie das cg-Verfahren empfindlich auf Unstetigkeiten reagieren, wurde in dieser Arbeit mit einem Übergangsbereich gerechnet. Der Übergangsbereich betrug dabei $\Delta d = 1\text{\AA}$, die „cut off“ Distanz d betrug für die unterschiedlich großen amorphen Systeme jeweils etwa 40% der kleinsten Kantenlänge. Damit wird die Wechselwirkung mit Molekülen in periodischen Bildzellen explizit verhindert.

Durch die Vernachlässigung der Beiträge des Fernfelds wird der Spannungstensor \vec{S} in Gleichung 2.5 zu klein berechnet. Zur Korrektur schlagen Theodorou und Suter [6] die Abschätzung der beiden Summanden aus Gleichung 2.5 unter Verwendung der Paarkorellation $g_{ab}(r)$ der beteiligten Teilchenarten **a** und **b** (bspw. Kohlenstoff und Wasserstoff bei Polypropylen) vor. Die normierte Paarkorellationsfunktion gibt die Häufigkeit an, in einem Abstand r von einem Teilchen der Sorte **a** ein Teilchen der Sorte **b** anzutreffen. Der erste Summand in Gleichung 2.5 liefert nur lokal einen Beitrag. Der zweite Summand kann durch sphärische Integrale über die Faltung der normierten Paarkorellationen $g_{ab}(r)$ mit dem Potentialwechselwirkung $U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ gemäß Gleichung 2.1 für Abstände größer als die „cut off“ Distanz d wie folgt berechnet werden:

$$\Delta P = \frac{1}{6} \sum_a \mathbf{r}_a \sum_b \mathbf{r}_b 4\mathbf{p} \int_{cutoff}^{\infty} r^2 g_{ab}(r) r \frac{dU(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)}{dr} dr \quad (2.16)$$

ΔP ist die Mittelung des zweiten Summanden für größere Entfernungen, \mathbf{r}_a und \mathbf{r}_b die Dichteverteilung der Teilchen \mathbf{a} und \mathbf{b} in der Modellzelle und $g_{ab}(r)$ die Paarkorrelationsfunktion, die die Wahrscheinlichkeit angibt, ein Teilchen der Sorte \mathbf{a} im Abstand r von einem Teilchen der Sorte \mathbf{b} zu finden. (Für $\mathbf{a} = \mathbf{b}$ ergibt sich für Polypropylen die Paarkorrelationsfunktion der Kohlenstoffatome bzw. die der Wasserstoffatome, für $\mathbf{a} \neq \mathbf{b}$ die Wahrscheinlichkeit, ein Wasserstoffatom im Abstand r von einem Kohlenstoffatom zu finden und umgekehrt.)

Die Berücksichtigung von Gleichung 2.16 ist für Verfahren, die Molekulardynamik benutzen, wichtig. Ansonsten würde für die einzelnen Atome bei Abständen größer als die Abschneidelänge d nur Vakuum existieren. Eine Vernachlässigung von Gleichung 2.16 würde daher zu falschen Ergebnissen für den Spannungstensor aus Gleichung 2.5 oder falschen Dichten in der Modellzelle führen.

Die „cut off“ Methode wurde bei allen amorphen Modellzellen, die mit der MSI/Biosym Software gerechnet wurden, angewandt. Darüber hinaus wurde auch eine Simulationssoftware von Professor Clarke aus Manchester benutzt, die es erlaubte, größere Modellzellen zu generieren. Dies geschah für amorphes Polypropylen. Das hier benutzte einfache Kraftfeld ist im Anhang dargestellt. Die Methylseitengruppe (CH_3) wurde als ein Atom behandelt („united atoms“), im Anhang mit R bezeichnet. Diese Simulationssoftware erlaubte keine Modellierung anderer Polymere. In dem Programm wurde der Beitrag des Fernfeldes durch eine Multipolentwicklung genähert [38, 39]. Der entsprechende Algorithmus war im Programm implementiert, das Verfahren soll hier kurz dargestellt werden.

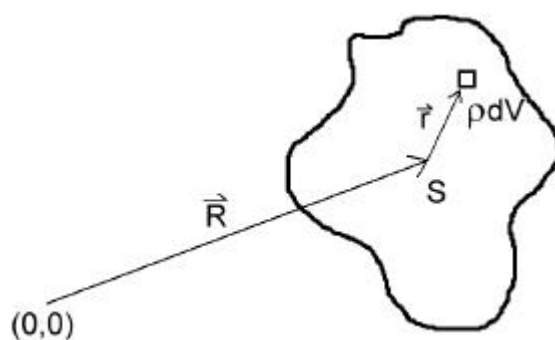


Abbildung 2.3: Für große Entfernung vom Ursprung lässt sich die Wirkung der Dichteverteilung in Multipole im Schwerpunkt entwickeln.

Die Wechselwirkung eines Atoms mit einer Gruppe entfernter Atome, beispielsweise dem Inhalt eines periodischen Bilds der Modellzelle, wird durch Multipolentwicklung genähert, indem man die Beiträge um den Schwerpunkt der Gruppe entwickelt. Abbildung 2.3 stellt den Sachverhalt für die

Wechselwirkung einer Gruppe von Atomen, die durch die Dichteverteilung $\mathbf{r}(\vec{r})$ mit Schwerpunkt \vec{R} gegeben ist, mit einem Atom im Ursprung (0,0) dar. Für diesen Fall ergeben sich Integrale der Form

$$U \propto \int \frac{\mathbf{r}(\vec{R} - \vec{r})}{|\vec{R} - \vec{r}|^m} d\vec{r} \quad (2.17)$$

U ist die potentielle Energie die proportional zum Integral der Dichteverteilung $\mathbf{r}(\vec{R} - \vec{r})$ einer Atomgruppe mit Schwerpunkt \vec{R} geteilt durch eine Potenz m des Abstands vom Ursprung ist ($m = 1$ für elektrostatische Wechselwirkung, $m = 6$ für anziehenden Lennard-Jones Beitrag und $m = 12$ für abstossenden Lennard Jones Beitrag).

Für $|\vec{r}|/|\vec{R}| \ll 1$ kann der Nenner von Gleichung 2.17 nach $|\vec{r}|/|\vec{R}|$ entwickelt werden. Aufgrund der Periodizität des Fernfeldes können einmal berechnete Integrale für Gruppen von Atomen immer wieder benutzt werden. Der Rechenaufwand der Multipol-Methode ist linear in der Anzahl N der berücksichtigten Atome [39]. Der Zeitvorteil gegenüber einer exakten Berechnungen, die quadratisch in der Anzahl der Atome ist, wie auch der Genauigkeitsvorteil gegenüber einfachen „cut off“ Methoden sprechen für den Multipol-Ansatz.

Wie zuvor erwähnt wurden in dieser Arbeit alle mit der MSI/Biosym Software simulierten amorphen Systeme, d.h. Polyethersulfon und ein Teil der amorphen Polypropylenzellen, mit „cut off“ Distanz gerechnet. Die mit dem von Professor Clarke bereitgestellten Molekulardynamik-Programm simulierten großen Modellzellen amorphen Polypropylens wurden mit Multipolentwicklung gerechnet.

Bei der Näherung des kristallinen Fernfelds macht man sich zunutze, dass es sich bei den intermolekularen Wechselwirkungen um periodische Potentiale handelt, die sich als Summen über die Vektoren des durch die Elementarzelle gegebenen Raumgitters schreiben lassen [42]. Die potentielle Energie U ist dann proportional zu

$$U \propto \sum_{\vec{R}, i, j} \frac{A_{ij}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{R}|^m} = \sum_{\vec{R}, i, j} \frac{A_{ij}}{|\vec{r}_{ij, \vec{R}}|^m} \quad (2.18)$$

\vec{R} ist ein Vektor des Raumgitters, \vec{r}_i, \vec{r}_j sind Vektoren von Basisatomen und A_{ij} die Stärke der Wechselwirkung. Der Index m gibt die Potenz der Abstandsabhängigkeit an. Für $m = 1$ und

$A_{ij} = Z_i Z_j q^2 / 2\pi\epsilon_0$ (Z_i, Z_j : Ladungszahl der beteiligten Teilchen, q : Elementarladung, ϵ_0 : Vakuum-Dielektrizitätskonstante) ergibt sich die elektrostatische Wechselwirkung, $m = 6$ und $A_{ij} = 4\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^6$ ($\epsilon_{ij}, \sigma_{ij}$: Lennard Jones Parameter der Wechselwirkung zwischen Teilchensorte i und j) steht für den dispersiven Anteil des Lennard-Jones-Potentials.

Ewald [40] formte den Ausdruck 2.18 um, indem er eine konvergenzerzeugende Funktion $\Phi_m(|\vec{r}_{ij,\vec{R}}|)$ anmultiplizierte und den Fehler wieder abzog.

$$U \propto \sum_{\vec{R}, i, j} \frac{A_{ij} \Phi_m(|\vec{r}_{ij,\vec{R}}|)}{|\vec{r}_{ij,\vec{R}}|^m} + \sum_{\vec{R}, i, j} \frac{A_{ij} (1 - \Phi_m(|\vec{r}_{ij,\vec{R}}|))}{|\vec{r}_{ij,\vec{R}}|^m} \quad (2.19)$$

$\Phi_m(|\vec{r}_{ij,\vec{R}}|)$ ist eine konvergenzerzeugende Funktion. Für große Abstände $|\vec{R}|$ soll $\Phi_m(|\vec{r}_{ij,\vec{R}}|)$ nach Definition schnell verschwinden, sodaß der erste Summand rasch konvergiert. Bei geeigneter Wahl [41] konvergiert die Fouriertransformierte der zweiten Summe im q-Raum ebenfalls, sodass beide Summanden numerisch ausgewertet werden können.

Der Beitrag des Fernfeldes bei der Simulation kristalliner Modellzellen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurde auf diese Weise genähert. Entsprechende Routinen wurden von beiden in dieser Arbeit benutzten Simulationsprogrammen bereitgestellt.

Bei der Generierung der amorphen Modellsysteme wurde in der vorliegenden Arbeit so verfahren, daß ein oder mehrere Moleküle des entsprechenden Polymers (Polyethersulfon bzw. isotaktisches Polypropylen) in eine Modellzelle mit geringer Dichte eingebracht wurden. Die Dichte wurde zu $\rho = 0,4 \text{ g cm}^{-3}$ für alle amorphen Zellen gewählt, was für Polypropylen 45% und für Polyethersulfon 30% der im Experiment am glasig eingefrorenen amorphen Polymer beobachteten Dichte entsprach. Damit wurden unphysikalische Überschneidungen der Ketten, wie sie bei der Generierung von Modellzellen mit realistischen Dichten auftreten können, vermieden. Auf diese Weise wurden fünf Zellen amorphen Polypropylens mit jeweils einer Kette mit zwanzig Monomereinheiten generiert, sowie jeweils fünf Zellen amorphen Polyethersulfons mit fünf Ketten zu drei Monomeren, einer Kette zu zwanzig Monomeren und fünf Ketten zu zwanzig Monomeren. An den Einzelketten wurde zunächst eine kurze Molekulardynamik im Vakuum mit anschließender Energieminimierung durchgeführt, bevor sie in die Modellzelle mit periodischen Randbedingungen eingebracht wurden. Neben diesen

vier Ensembles zu jeweils fünf Modellzellen, die mit der MSI/Biosym Software generiert wurden, wurden für amorphes Polypropylen noch zwei Modellzellen mit einer Kette zu hundert Monomereinheiten generiert. Diese großen Modellzellen wurden mit der Software von Prof. Clarke auf die gleiche Weise generiert.

Für die Kristallzellen (isotaktisches Polypropylen) wurden die Moleküle als Helix aufgebaut und energieminiert. Die Helixstruktur und die Basisvektoren der Kristallzelle wurden aus der Literatur übernommen [78, 79]. Insbesondere ordnen sich die Ketten in in 3/1 Helixform an, d.h. drei Monomere bilden eine Windung der Helix. Isotaktisches Polypropylen kann in drei unterschiedlichen Modifikationen kristallisieren, die sich in den Dimensionen der Elementarzellen unterscheiden. Da in den in dieser Arbeit experimentell untersuchten Proben nur zwei der drei Modifikationen nachgewiesen wurden, **a** - und **b** -Modifikation, wurde auf die Modellierung der **g** -Modifikation verzichtet. Die entsprechende Elementarzelle sowohl für **a** - als auch für **b** -Modifikation umfasst vier Helices. In beiden Fällen wurden die zuvor energieoptimierten Helices symmetrisch in der Modellzelle platziert, so daß sie maximalen Abstand zueinander einnehmen. Die kristallinen Modelle wurden von Anfang an bei einer Dichte generiert, die der experimentell beobachteten entspricht.

Es schließt sich im zweiten Schritt des Generierungsverfahrens für amorphe Modellzellen eine Reihe von Molekulardynamiksimulationen an, die als „Equilibrieren“ bezeichnet werden und mit dem System bei der experimentell beobachteten Dichte enden. Für Kristallzellen wird gewöhnlich die potentielle Energie der Modellzelle minimiert.

2.3.2 Optimierung der Startstrukturen

Im vorangegangenen Abschnitt wurde dargestellt, wie die Startstrukturen für die amorphen und Kristallzellen unter periodischen Randbedingungen generiert werden. Amorphe Modellzellen werden bei geringer Dichte aufgebaut, um Überschneidungen der Moleküle zu vermeiden. Kristallzellen werden bei der experimentell beobachteten Dichte generiert, indem energieoptimierte Helices parallel zueinander und symmetrisch in der Zelle angeordnet werden.

Für amorphe Zellen bedeutet die Optimierung der Startstruktur, dass die Dichte auf den experimentell beobachteten Wert für das glassig erstarrte amorphe Polymere erhöht werden muss. Dies geschieht durch Molekulardynamik-Simulationen. An allen amorphen Modellzellen wurden mehrere aufeinander folgende Molekulardynamik-Simulationen zu jeweils $t = 100\text{ ps}$ durchgeführt. Für amorphes Polypropylen betrug die Simulationstemperatur $T = 233\text{ K}$ für Polyethersulfon wurde die

Simulations bei Raumtemperatur durchgeführt. Beide Temperaturen lagen für das jeweilige System unterhalb der Glastemperatur T_G und wurden während der gesamten Optimierung konstant gehalten. Nach jeder wurde die Dichte um $\Delta \rho = 0,2 \text{ g/cm}^3$ erhöht, d.h. das Volumen der Modellzelle durch Änderung der periodischen Randbedingungen entsprechend reduziert, bis die experimentelle Dichte erreicht war.

Diese Vorgehensweise wird als „simulated annealing“ oder „Equilibrierung“ bezeichnet. Dabei gibt es neben dem hier verfolgten Konzept auch andere Möglichkeiten, die mit konstantem Druck anstelle von konstantem Volumen in den einzelnen Molekulardynamik-Simulationen arbeiten oder auch mit anfangs höheren Temperaturen arbeiten, und die Modellsysteme nicht nur komprimieren, sondern auch von Molekulardynamik zu Molekulardynamik abkühlen. Die in dieser Arbeit angewandte Vorgehensweise, mit konstantem Volumen während und Volumenveringerung nach jeder Molekulardynamik, bis die experimentelle Dichte erreicht ist, hat sich jedoch als am effektivsten erwiesen. Zur Automatisierung des Ablaufs mit der MSI/Biosym Software wurde ein Script in Perl geschrieben, da eine Equilibrierungsroutine als solche in dem Programm nicht vorhanden ist.

Ist eine realistische Dichte erreicht, schließt sich eine weitere Molekulardynamik an, die für eine homogene Verteilung der Atome in der Zelle sorgt. Die Dauer dieser Simulation ist sehr unterschiedlich und hängt stark von der Komplexität des Polymeren und der Güte der Startstruktur ab. In der Regel sind jedoch einige hundert Picosekunden erforderlich. Der Vergleich von aus der Modellzelle berechneten Röntgenstreudaten mit dem Experiment kann dabei als Kriterium für die Güte der Modellzellen herangezogen werden. Ist die Übereinstimmung noch nicht ausreichend, wird die Molekulardynamik fortgesetzt.

Die Röntgenstreuung an amorphen Polymeren kann mit der von Debye abgeleiteten Streuformel für ein Ensemble identischer Objekte mit zufälliger Orientierung und räumlicher Verteilung beschrieben werden [43, 44].

$$\begin{aligned} \langle I(\vec{\Delta k}) \rangle &= \sum_{i,j} f_i(\vec{\Delta k}) f_j(\vec{\Delta k}) \frac{\sin[\vec{\Delta k} \cdot \vec{r}_{ij}]}{\Delta k r_{ij}} \\ &= \sum_i f_i(\vec{\Delta k})^2 + \sum_{i \neq j} f_i(\vec{\Delta k}) f_j(\vec{\Delta k}) \frac{\sin[\vec{\Delta k} \cdot \vec{r}_{ij}]}{\Delta k r_{ij}} \end{aligned} \quad (2.20)$$

$\langle I(\Delta\vec{k}) \rangle$ ist die über alle Orientierungen der Streuobjekte gemittelte Intensität in Abhängigkeit der Änderung des Wellenvektors $\Delta\vec{k}$ zwischen einfallender und gestreuter Strahlung. $f_i(\Delta\vec{k})$ ist der atomare Formfaktor des i -ten Atoms, $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ der Abstandsvektor zwischen dem i -ten und dem j -ten Atom.

Die betragsmäßige Änderung des Wellenvektors $\Delta\vec{k}$ ist gegeben zu

$$|\Delta\vec{k}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin [\Theta/2] \quad (2.21)$$

λ ist die Wellenlänge der einfallenden Strahlung, Θ der Braggwinkel.

Der atomare Formfaktor $f_i(\Delta\vec{k})$ läßt sich aus der Fouriertransformierten der Elektronendichteverteilung des Atoms berechnen. Es gilt

$$f_j(\Delta\vec{k}) = -\frac{1}{e} \int d\vec{r} \exp[i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}] \rho(\vec{r}) \quad (2.22)$$

$\rho(\vec{r})$ ist die Elektronendichteverteilung des betrachteten Atoms.

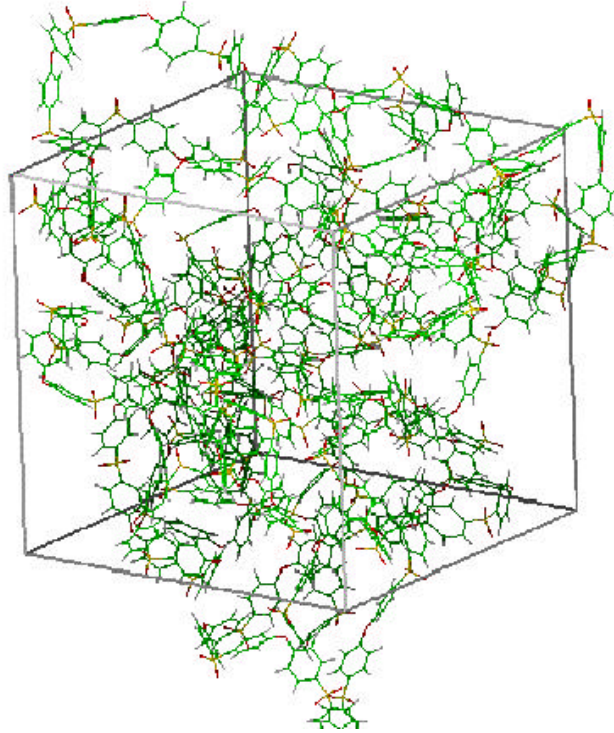


Abbildung 2.4: Modellzelle für Polyethersulfon als Beispiel für eine amorphe Struktur. Die Kantenlänge des Kubus beträgt 30,4 Å. Er enthält fünf Einzelketten zu jeweils zwanzig Monomeren.

Bei einer gegebenen Konfiguration von Atomen mit bekannten atomaren Formfaktoren $f_i(\Delta\vec{k})$ (in der MSI Software enthalten), lässt sich durch Ausführen der Summe in Gleichung 2.20 ein amorphes Röntgenstreudiagramm berechnen und mit experimentellen Daten vergleichen. Eine entsprechende Berechnungsroutine wurde von der MSI/Biosym Software bereitgestellt. Liegt zufriedenstellende Übereinstimmung vor, ist die Optimierung der amorphen Modellzelle abgeschlossen. Abbildung 2.4 zeigt exemplarisch eine equilibrierte Polyethersulfon-Modellzelle mit fünf Ketten zu jeweils zwanzig Monomeren als Beispiel für eine equilibrierte amorphe Struktur.

Bei der kristallinen Modellzelle handelt es sich um eine Kristallzelle (Basisvektoren \vec{l}_i , $i = 1, 2, 3$) mit komplexer Basis (Molekülketten). Die Optimierung verläuft derart, dass die in den Kristallzellen parallel angeordneten Kettenstücke, im Falle von isotaktischem Polypropylen 3/1 Helices, energie-minimiert werden, unter Berücksichtigung der Umgebung und der periodischen Bilder an. Dabei werden intra- und intermolekulare Wechselwirkungen gesondert behandelt. Die intramolekularen Wechselwirkungen können auf einfache Weise quadratisch entwickelt und minimiert werden, während die intermolekularen, erst geeignet transformiert werden müssen. Diese Vorgehensweise geht auf Sorensen et al zurück, und wurde an verschiedenen kristallinen Polymer-Modellsystemen erprobt [46, 47].

Von der energieminierten Modellzelle wird dann, wie für die amorphen Zellen auch, ein theoretisches Röntgenstreudiagramm berechnet, und mit experimentellen Daten verglichen. Bei einer gegebenen kristallinen Konfiguration in einer Modellzelle lässt sich die Intensität der Röntgenstreuung $I(\Delta\vec{k})$ in Abhängigkeit von der Änderung des Wellenvektors $\Delta\vec{k}$ als Quadrat des Geometriestrukturfaktors $F(\Delta\vec{k})$ schreiben zu

$$I(\Delta\vec{k}) = \text{const.} \cdot \left| F(\Delta\vec{k}) \right|^2 \quad (2.23)$$

$I(\Delta\vec{k})$ ist die Intensität der Röntgenstreuung, $\Delta\vec{k}$ die Änderung des Wellenvektors von einfallender und gestreuter Strahlung aus Gleichung 2.21 und $F(\Delta\vec{k})$ der Geometriestrukturfaktor. $F(\Delta\vec{k})$ lässt sich schreiben als

$$F(\Delta\vec{k}) = \sum_{j=1}^n f_j(\Delta\vec{k}) \exp[i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_j] \quad (2.24)$$

Die Summe wird über alle n Atome der kristallinen Modellzelle ausgeführt. $f_j(\Delta\vec{k})$ ist der aus Gleichung 2.22 bekannte atomare Formfaktor für das j -te Atom, \vec{r}_j sein Ortsvektor.

Die Änderung des Wellenvektors $\Delta\vec{k}$ läßt sich in Abhängigkeit von drei ganzzahligen Indizes h, k und l schreiben zu

$$\Delta\vec{k} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (2.25)$$

Die ganzen Zahlen h, k und l werden als Miller'sche Indizes bezeichnet. Die Vektoren \vec{b}_i sind die Basisvektoren des reziproken Gitters. Sie lassen sich aus den Basisvektoren \vec{l}_x, \vec{l}_y und \vec{l}_z der Kristallzelle berechnen zu

$$\vec{b}_1 = \frac{\vec{l}_y \times \vec{l}_z}{\vec{l}_x \cdot (\vec{l}_y \times \vec{l}_z)}, \quad \vec{b}_2 = \frac{\vec{l}_x \times \vec{l}_z}{\vec{l}_y \cdot (\vec{l}_x \times \vec{l}_z)}, \quad \vec{b}_3 = \frac{\vec{l}_x \times \vec{l}_y}{\vec{l}_z \cdot (\vec{l}_x \times \vec{l}_y)} \quad (2.26)$$

Auf diese Weise ist eine Indizierung der Reflexlagen im Röntgenstreudiagramm kristalliner Streuer durch die Miller'schen Indizes möglich.

Die Simulationssoftware von MSI/Biosym ermöglicht eine Berechnung der Röntgenstreuintensität nach Gleichung 2.23 für eine gegebene kristalline Modellzelle und bekannten atomaren Formfaktoren $f_j(\Delta\vec{k})$. Bei den generierten Startstrukturen für die Kristallzellen liegt fast nie auf Anhieb Übereinstimmung zwischen den berechneten Diagrammen und den experimentellen Daten vor. Daher wurden die Zelle optimiert, indem immer wieder einzelne Kettenstücke gegen die anderen verschoben und die Modellzelle erneut energieminiert wurde. Dies wurde für die beiden Kristallzellen des isotaktischen Polypropylens so lange wiederholt, bis eine zufriedenstellende Übereinstimmung von berechneter und experimenteller Röntgenstreukurve vorlag. Ein Algorithmus um eine solche Optimierung durchzuführen ist nicht vorgesehen. Vielmehr muss das Ziel durch Kenntnis der funktionalen Zusammenhänge (Gleichung 2.23 und folgende) und Intuition in einem „trial and error“-Verfahren durch manuelle Veränderung der Position der Kettenstücke erreicht werden.

Nachdem auf diese Weise eine Struktur generiert wurde, deren berechnetes Streudiagramm den experimentellen Daten nahe kommt, wurde eine kurze Molekulardynamik (in der Regel einige zehn Picosekunden) bei konstantem äußerem Druck angeschlossen, während der die Konformationen und

Zellparameter noch einmal equilibrieren konnten. Dies ist wichtig, da ein nicht vollständig equilibriertes Modellsystem falsche mechanische Eigenschaften erbringen würde.

2.3.3 „Ultrasoft potentials“

Zusätzlich zu den vier verschiedenen Ensemble amorpher Modellzellen wurden mit einem Simulationsprogramm von Professor Clarke aus Manchester zwei amorphe Polypropylenzellen mit einem Zellinhalt von einem Molekül zu hundert Monomereinheiten generiert, wobei die Methylseitengruppen zu „united atoms“ zusammengefasst wurden. Bei der Größe dieser Systeme ist das im vorangegangenen Abschnitt dargestellte Equilibrierungskonzept langwierig. Um dies zu verkürzen wurde die Equilibrierung dieser beiden Systeme mit „ultrasoft potentials“ [36] für die intermolekularen Wechselwirkungen durchgeführt.

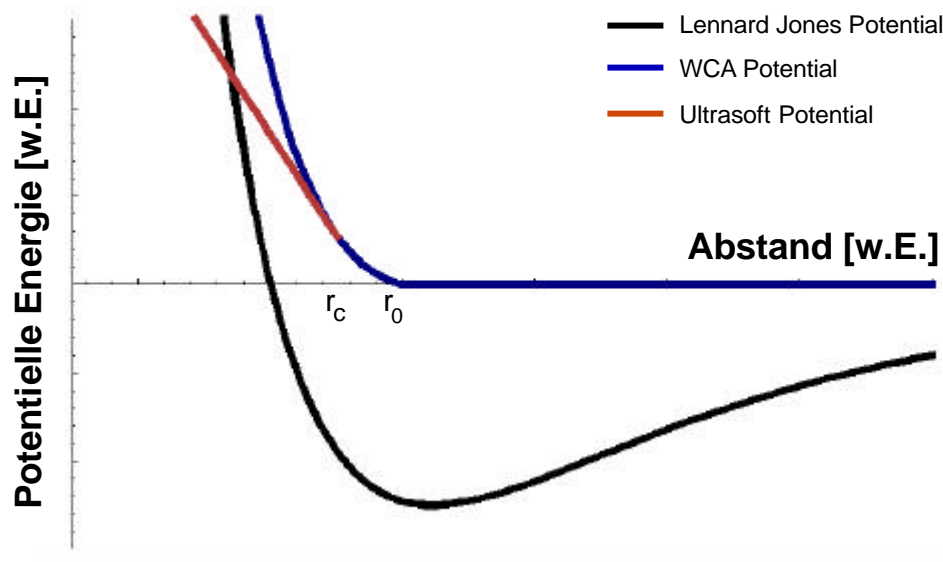


Abbildung 2.5: Zusammenhang zwischen Lennard Jones, WCA und „ultrasoft“ Potentialterm für die intermolekularen Wechselwirkungen. Die schwächere Abstoßung auf kurze Distanz erlaubt größere Mobilität der einzelnen Segmente.

Abbildung 2.5 illustriert die dabei getroffenen Näherungsannahmen. Die schwarze Linie stellt den Lennard-Jones Anteil aus der Gleichung 2.1 des Kraftfelds dar. Die blaue Linie ist das sogenannte Weeks-Chandler-Anderson Potential („WCA Potential“) [12]. Es geht aus dem Lennard-Jones-Potential durch Verschiebung entlang der y-Achse bis $U(r_0) = 0$ (r_0 : Lage des Minimums) und Vernachlässigen der langreichweitigen Wechselwirkungen ($U(r > r_0) = 0$) hervor. Das WCA Potential ist ein zum Zwecke der Rechenzeiterparnis bei der Simulation molekularer Systeme häufig gebrauchter Ausdruck [35]. Eine weitere Vereinfachung, die mit den „ultrasoft potentials“ getroffen

wird, ist die lineare Näherung des kurzreichweitigen, r^{-12} -dominierten Anteil $r < r_c$. Die braune Linie zeigt, wie sich der Verlauf gegenüber dem WCA Potential absenkt.

Aus dieser Absenkung des kurzreichweitigen abstossenden Beitrags resultiert auch der Name „ultrasoft potentials“. Die lineare Anpassung verläuft tangential zum WCA Potential in r_c . Das Verhältnis $w = r_c/r_0$ ist ein Maß für den Grad der Abschwächung. Typisches Equilibrieren beginnt bei $w = 0,95$ und endet mit der vollständigen Wiederherstellung des WCA Potentials ($w = 0$). Die Vorteile der „ultrasoft potentials“ liegen auf physikalischer Seite darin, dass die Abschwächung der kurzreichweitigen Wechselwirkungen ein Näherkommen und damit höhere Mobilität der einzelnen Segmente erlaubt. Zudem spart die Linearisierung der zuvor exponentiellen Abstandsabhängigkeit bei der numerischen Behandlung erheblich Rechenzeit.

Die Vorgehensweise unterscheidet sich von der im vorangegangenen erarbeiteten Equilibrierung darin, dass die Modellzelle ausgehend von einer Dichte von $\rho = 0,4 \text{ g/cm}^3$ mit $w = 0,95$ während vier Molekulardynamik-Simulation zu jeweils $t = 100 \text{ ps}$ bis auf die experimentell gemessene Dichte für ein glassig erstarrtes amorphes Polypropylen von $\rho = 0,89 \text{ g/cm}^3$ komprimiert wurde. Nach den ersten beiden Molekulardynamik-Simulationen wurde die Dichte um $\Delta\rho = 0,2 \text{ g/cm}^3$ erhöht, nach der dritten die Enddichte eingestellt. Anschliessend wurde das Verhältnis $w = r_c/r_0$ während fünf weiterer Molekulardynamik-Simulationen zu jeweils $t = 100 \text{ ps}$ in Schritten von $\Delta w = 0,2$ herabgesetzt, bis das WCA Potential wieder hergestellt war. Abschliessend wurde eine Molekulardynamik von $t = 200 \text{ ps}$ mit dem vollständigen Lennard-Jones Potential, wie es Bestandteil von Gleichung 2.1 ist, durchgeführt.

Um sicherzustellen, dass sich die daraus resultierenden Strukturen physikalisch sinnvoll sind, fand eine Gegenüberstellung mit experimentellen Größen, die auch aus der Simulation leicht bestimmt werden können. Ein Vergleich mit experimentell aufgezeichneten Röntgenstreudaten war bei diesen beiden Modellzellen nicht möglich, da die entsprechende Routine nicht im Programm implementiert war. Daher wurde der Kettenendenabstand R_{end} herangezogen, dessen Verhältnis C_∞ zur langgestreckten Kette bei amorphen Polymeren einen charakteristischen Wert annimmt. Für C_∞ gilt

$$C_\infty = \langle R_{end}^2 \rangle / N r_0^2 \quad (2.27)$$

R_{end} ist der Kettenendenabstand, N die Anzahl der Bindungen des Kettenrückgrats und r_0 die Bindungslänge. Für amorphes Polypropylen liegt C_∞ zwischen 5.3 und 7 [33].

3 MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN

Nachdem die Vorgehensweisen bei der Generierung amorpher und kristalliner Modellzellen allgemein beschrieben wurden, sollen in diesem Abschnitt die Simulationsmethoden dargestellt werden, mit denen das mechanische Verhalten der Polymersysteme aus den Modellzellen berechnet werden kann. Zwei der Methoden, die statische und die Subtraktionsmethode, simulieren das Verhalten der Zellen bei vorgegebener Dehnung. Diese Vorgehensweise wird als „boundary driven“ bezeichnet [35]. Die statische Methode wurden von Theodorou und Suter entwickelt [6, 7] und ist seit langem bekannt. Das zweite als „boundary driven“ zu bezeichnende Verfahren ist die Subtraktionsmethode [11]. Sie wurde bislang nur an einfachen niedermolekularen Modellsystemen erprobt, aber noch nicht an Polymersystemen angewandt. Beide Methoden wurden in dieser Arbeit für die Simulation von Polypropylen eingesetzt, die statische Methode wurde darüber hinaus an den amorphen Polyethersulfonzellen angewandt.

Neben diesen beiden gibt es noch eine dritte Methode, die nicht in die Kategorie „boundary driven“ fällt, und die in dieser Arbeit ebenfalls zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften der Modellzellen benutzt wurde. Dabei handelt es sich um die Fluktuationsmethode von Gusev und Suter [9, 10], die schon seit längerem auch an Polymeren durchgeführt wird. Hier wird sie als dritte Methode für die amorphen Modellzellen herangezogen.

Ein aus der Laminattheorie bekannter mikromechanischer Ansatz [14], der die mechanischen Eigenschaften einer faserverstärkten Matrix aus den Eigenschaften der Fasern und der Matrix berechnet, wird anschliessend verwendet, um aus amorphen und kristallinen Eigenschaften die des teilkristallinen Polypropylens abzuleiten. Eine Bestimmung der mechanischen Eigenschaften teilkristalliner Polymere ausschliesslich aus Simulationsdaten und unter Zuhilfenahme eines mikromechanischen Modells ist bislang noch nicht durchgeführt worden.

Mit der statischen Methode lassen sich darüber hinaus größere Deformationen der Modellzellen untersuchen. Diese Simulationen wurden an amorphem Polyethersulfon durchgeführt. Im reversibel nicht-Hooke'schen Bereich treten dabei intramolekulare Konformationsänderungen auf, die durch Analyse der Kettenkonformationen [66] und der Voronoi Parkettierung [70] untersucht wurden. Die

Voronoi Parkettierung, die das Volumen der Modellzelle in Polyeder um die Atome der Moleküle zerlegt, wurde dabei erstmals zur qualitativen Beurteilung der Simulation im reversibel nicht-Hooke'schen Bereich herangezogen.

3.1 Lineare Elastizität

Die elastischen mechanischen Eigenschaften eines deformierbaren Festkörpers werden durch das Hooke'sche Gesetz bestimmt. Es lässt sich allgemein schreiben zu [48, 49]

$$\mathbf{s}_{ij} = C_{ijkl} \mathbf{e}_{kl} \quad (3.1)$$

\mathbf{s}_{ij} sind die Komponenten des 3x3 Spannungstensors (Gleichung 2.5), \mathbf{e}_{kl} sind die Komponenten des 3x3 Dehnungstensors und C_{ijkl} der Tensor vierter Stufe der elastischen Konstanten. Über Indizes, die nur auf der rechten Seite vorkommen, wird summiert. (Einstein'sche Summenkonvention)

Aufgrund der Symmetrien des Spannungstensors ($\mathbf{s}_{ij} = \mathbf{s}_{ji}$) und den Symmetrien des Dehnungstensors ($\mathbf{e}_{ij} = \mathbf{e}_{ji}$) lässt sich Gleichung 3.1 auch schreiben zu

$$\mathbf{s}_i = C_{ij} \mathbf{e}_j \quad (3.2)$$

\mathbf{s}_i und \mathbf{e}_j sind die Komponenten der 6-komponentigen Spannungs- und Dehnungsvektoren, C_{ij} die 6x6 Matrix der elastischen Konstanten. Beim Schritt von Gleichung 3.1 nach 3.2 wurde die Voigt-Notation verwendet.

$$\mathbf{e}_1 = \mathbf{e}_{11}, \mathbf{e}_2 = \mathbf{e}_{22}, \mathbf{e}_3 = \mathbf{e}_{33}, \mathbf{e}_4 = \mathbf{e}_{23}, \mathbf{e}_5 = \mathbf{e}_{31}, \mathbf{e}_6 = \mathbf{e}_{12} \quad (3.3)$$

$$\mathbf{s}_1 = \mathbf{s}_{11}, \mathbf{s}_2 = \mathbf{s}_{22}, \mathbf{s}_3 = \mathbf{s}_{33}, \mathbf{s}_4 = \mathbf{s}_{23}, \mathbf{s}_5 = \mathbf{s}_{31}, \mathbf{s}_6 = \mathbf{s}_{12}$$

$$C_{11} = C_{1111} \dots C_{44} = C_{2323} \dots C_{12} = C_{1122}$$

Die Vorschriften für die C_{ij} sind in Gleichung 3.3 nur für drei Beispiele angegeben. Die Zusammenfassung der ersten und der letzten beiden Indizes zu jeweils einem Index erfolgt in analoger Weise wie bei den \mathbf{s}_i und \mathbf{e}_j . Die Voigt-Notation wurde in der ganzen Arbeit benutzt. Darüber hinaus kann man zeigen, dass die Matrix der elastischen Konstanten in Voigt-Notation ebenfalls symmetrisch ist ($C_{ij} = C_{ji}$) [50], wodurch sich die Zahl der unabhängigen elastischen Konstanten im allgemeinen Fall auf 21 reduziert.

Für ein isotrop amorphes Medium reduziert sich die Zahl der unabhängigen elastischen Konstanten weiter auf zwei. Die elastische Konstanten Matrix \vec{C} läßt sich dann schreiben zu

$$\vec{C} = \begin{pmatrix} I + 2m & I & I & 0 & 0 & 0 \\ I & I + 2m & I & 0 & 0 & 0 \\ I & I & I + 2m & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & m & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & m \end{pmatrix}. \quad (3.4)$$

I und m sind die sogenannten Lamé Konstanten, die durch Gleichung 3.4 eindeutig festgelegt sind. Aus ihnen lassen sich die in der Praxis relevanten Größen wie Elastizitätsmodul E , Schubmodul G oder Kompressionsmodul K ableiten. Die Zusammenhänge sind in Tabelle 3.1 dargestellt [51].

	I, m	E, n	L, G	K, G
I, m	-	$E = \frac{3I + 2m}{I/m + 1}$ $n = \frac{I}{2(I + m)}$	$L = I + 2m$ $G = m$	$K = I + 2m/3$ $G = m$
E, n	$I = \frac{nE}{(1+n)(2-n)}$ $2m = \frac{E}{1+n}$	-	$L = \frac{(1-n)E}{(1+n)(1-2n)}$ $G = \frac{E}{2(1+n)}$	$K = \frac{E}{3(1-2n)}$ $G = \frac{E}{2(1+n)}$
L, G	$I = L - 2G$ $m = G$	$E = \frac{3L - 4G}{L/G - 1}$ $n = \frac{L/2 - G}{L - G}$	-	$K = L - 4G/3$
K, G	$I = K - 2G/3$ $m = G$	$E = \frac{3KG}{K + G/3}$ $n = \frac{L/2 - G}{L - G}$	$L = K + 4G/3$	-

Tabelle 3.1: Umrechnungstabelle für die elastischen Moduli. I und m sind die Lamé-Konstanten, E der Elastizitäts-, K der Kompressions-, G der Schub- und L der Longitudinalwellenmodul.

Neben den mechanischen Eigenschaften amorpher Modellzellen wurden auch die von Kristallzellen untersucht. Dabei wurden die a - und b -Modifikation von isotaktischem Polypropylen simuliert. Es handelt sich dabei um eine monokline bzw. eine hexagonale Kristallzelle. Aufgrund der Symmetrie

der Zelle reduziert sich die Anzahl unabhängiger elastischer Konstanten auf 12 bei der monoklinen und 5 bei der hexagonalen Elementarzelle [48].

Bei der monoklinen Kristallzelle sind alle Kantenlängen $a \neq b \neq c$ voneinander verschieden. Die c -Achse nimmt zur ab -Ebene den Winkel $\beta \neq 90^\circ$ ein, die restlichen Winkel sind $\alpha = \gamma = 90^\circ$. Die ab -Ebene ist eine Symmetrieebene. Spiegelung an der ab -Ebene führt den Kristall in sich selbst über. Wegen dieser Symmetrie reduziert sich die Anzahl unabhängiger elastischer Konstanten auf 12, der Elastizitätstensor läßt sich schreiben zu

$$\tilde{C}_{monoklin} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & C_{36} \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

Bei der hexagonalen Kristallzelle gilt $a = b \neq c$ und $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 120^\circ$. Die c -Achse ist eine sechszählige Symmetrieachse. Drehung um den Winkel $2\pi/6$ um diese Achse führt das System in sich selbst über. Wegen dieser Symmetrie reduziert sich die Anzahl unabhängiger elastischer Konstanten auf 5, der Elastizitätstensor läßt sich schreiben zu

$$\tilde{C}_{hexagonal} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

Die elastischen mechanischen Moduli anisotroper Systeme lassen sich auch aus der Nachgiebigkeitsmatrix \tilde{S} berechnen. Sie ist die Inverse der elastische Koeffizienten- oder Steifigkeitsmatrix \tilde{C} .

$$\tilde{S} = \tilde{C}^{-1} \quad (3.7)$$

Für das hexagonale System ergeben sich aufgrund der Symmetrien folgende Beziehungen zwischen den Komponenten der Nachgiebigkeitsmatrix:

$$S_{13} = S_{23} \text{ und } S_{11} = S_{22} \text{ und } S_{66} = 2(S_{11} - S_{12}), \quad (3.8)$$

Die S_{ij} sind die Einträge der Nachgiebigkeitsmatrix $\vec{\vec{S}}$.

In der Simulation werden alle Komponenten der elastischen Koeffizienten und der Nachgiebigkeitsmatrix für die monokline und hexagonale Zelle bestimmt. Die Beziehungen 3.5, 3.6 und 3.8 werden dann herangezogen, um die Konsistenz und Richtigkeit der Simulationen zu beurteilen.

Die Elastizitäts- und Schubmoduli für die einzelnen Raumrichtungen sind wichtige Größen, die mit experimentellen Daten und Simulationsergebnissen aus der Literatur verglichen werden können. Die Moduli sowie die zugehörigen Poissonzahlen lassen sich aus den Komponenten der $\vec{\vec{S}}$ -Matrix berechnen zu

$$\begin{aligned} E_{ii} &= \frac{1}{S_{ii}}, \quad i \in [1,2,3] \\ G_{jk} &= \frac{1}{S_{ii}}, \quad i \in [4,5,6], \quad i-3 \neq j, k \\ \boldsymbol{n}_{ij} &= -\frac{S_{ij}}{S_{jj}}, \quad i, j \in [1,2,3] \end{aligned} \quad (3.9)$$

E_{ii} ist der Elastizitätsmodul entlang der Achse i der Kristallzelle, G_{ij} ist der Schubmodul, der Scherung senkrecht zur Achse i in Richtung der Achse j beschreibt, \boldsymbol{n}_{ij} ist die Poissonzahl die das Verhältnis von Querkontraktion entlang der Achse j bei Dehnung entlang der Achse i angibt. Damit sind die elastischen mechanischen Eigenschaften, bei Dehnung und Scherung bezüglich der Achsen der Kristallzelle eindeutig bestimmt.

An dieser Stelle soll noch eine weitere Möglichkeit angeführt werden, die spezielle Symmetrie der Kristallzellen auszunutzen, um den Aufwand an durchzuführenden Rechnungen zu reduzieren. Durch die Wahl sogenannter symmetriesierter Spannungs- und Dehnungskordinaten läßt sich die Anzahl der durchzuführenden Deformationssimulationen auf ein Mindestmaß reduzieren, wobei dennoch die volle Information über die elastischen Eigenschaften der Kristallzelle berechnet werden. Die prinzipielle Vorgehensweise ist im Buch von Nowick und Berry beschrieben [54]. Unter symmetriesierten Spannungs- und Dehnungskordinaten versteht man Linearkombinationen der \boldsymbol{s}_i und \boldsymbol{e}_i , die entsprechend der speziellen Kristallsymmetrie gewählt werden. Für die hexagonale Kristallzelle liefert

eine Transformation auf symmetrisierte Spannungs- und Dehnungskordinaten die folgende Spannungs-Dehnungs-Beziehung:

$$\begin{pmatrix} \sqrt{2}(\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2) \\ \mathbf{e}_3 \\ \mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_4 \\ \mathbf{e}_5 \\ \mathbf{e}_6/2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} + S_{12} & \sqrt{2}S_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2}S_{12} & S_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{11} - S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{11} - S_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{2}(\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2) \\ \mathbf{s}_3 \\ \mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2 \\ \mathbf{s}_4 \\ \mathbf{s}_5 \\ \mathbf{s}_6/2 \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

In diesem Fall lassen sich die Komponenten der Nachgiebigkeitsmatrix aus sechs unterschiedlichen Deformationen bestimmen.

In dieser Arbeit wurde für beide Kristallsysteme der volle Satz aus 21 elastischen Koeffizienten simuliert. Die sich aus den Symmetrien ergebenden Zusammenhänge werden als Test für die Konsistenz der Simulation und der Homogenität der generierten Zellen betrachtet. Eine Umsetzung von Gleichung 3.10 für hexagonale Kristallzellen und ähnliche symmetrisierten Zusammenhänge für beliebige Symmetrien ist als Fortsetzung dieser Arbeit sicher sinnvoll.

3.2 Simulationenmethoden

Im folgenden sollen die drei Simulationsmethoden beschrieben werden, mit denen das elastische mechanische Verhalten der Modellzellen untersucht wird. Zwei der Verfahren bezeichnet man als „boundary driven“ (Abbildung 3.1), das dritte ist eine molekulardynamische Fluktuationsmethode.

„Boundary driven“ bedeutet wie bereit erwähnt, dass ein equilibriertes Modellsystem gestört wird, indem die periodischen Randbedingungen verändert werden. Das Verhalten bei Scherung, Dehnung und Kompression lassen sich dann im Vergleich zum ungestörten System modellieren. Hierfür existiert ein molekularmechanischer und ein molekulardynamischer Ansatz. Der molekularmechanische wird als „statische Methode“ bezeichnet. Die Modellzelle wird schrittweise deformiert und nach jedem Schritt energieminiert. Der Verlauf der potentiellen Energie in Abhängigkeit von der Deformation gibt Aufschluss über die elastischen Konstanten. Das Simulationsverfahren wurde 1986 von

Theodorou und Suter [6, 7] an amorphem ataktischem Polypropylen eingeführt. Die statische Methode wurde an allen in dieser Arbeit generierten Modellen angewandt.

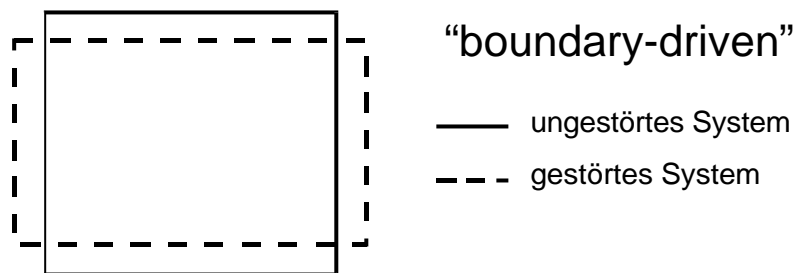


Abbildung 3.1: Schema einer Dehnungssimulation, bei der das Verhalten des ungestörten Ausgangssystems mit dem gestörten System, auf das die Dehnung aufgebracht wurde, verglichen wird. Die statische und die Subtraktionsmethode fallen in diese Kategorie von Simulationen, die als „boundary driven“ bezeichnet werden.

Neben diesem molekularmechanischen Verfahren können Modellzellen auch molekulardynamisch untersucht werden. Ein weiteres „boundary driven“ Verfahren ist die Subtraktionsmethode. Nach Aufbringen einer Deformation wird der Spannungstensor nach Gleichung 2.5 berechnet und mit dem des ungestörten Systems verglichen. Unterscheiden sich die Ausgangszustände nur in den periodischen Randbedingungen, nicht aber in den ursprünglichen Teilchenkoordinaten und –geschwindigkeiten, ist das molekulardynamische Verhalten von gestörtem und ungestörtem System in den ersten Femptosekunden stark korreliert, sodass sich durch Differenzbildung von den Spannungen des gestörten und ungestörten Systems das statistische Rauschen nahezu beseitigen läßt. Der Quotient aus Spannungsdifferenz und Dehnung liefert die elastischen Konstanten. Das Simulationsverfahren wurde von Cicotti [11] 1979 an einem Lennard-Jones Kristall angewandt, bislang aber noch nicht für Polymermodelle verwendet. In dieser Arbeit wurde sie an den amorphen und kristallinen Polypropylenmodellen angewandt.

Die dritte in dieser Arbeit benutzte Methode zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften untersucht die Gleichgewichtsfluktuationen der Zellparameter während einer Molekulardynamik bei konstantem Druck. Sie wurde von Gusev und Suter [9] 1995 für amorphes Polypropylen durchgeführt. Aus der statistischen Physik läßt sich eine Beziehung zwischen Mittelwerten von Produkten der Zellparameter und den elastischen Konstanten herleiten. Mit dieser Methode wurden die mechanischen Eigenschaften von amorphem isotaktischen Polypropylen und amorphem Polyethersulfon berechnet.

3.2.1 Statische Deformation

Equilibrierte und energieminierte Modellzellen bilden den Ausgangspunkt dieses Verfahrens. Durch Veränderung der periodischen Randbedingungen wird die Zelle deformiert („boundary driven“). Anschliessend wird die Konformation wieder energieminiert. Durch eine Reihe kleiner Deformationsschritte $\Delta \mathbf{e}_i$ (i : Komponente des Deformationsvektors, vgl. Gleichung 3.3) wird die gesamte Deformation \mathbf{e}_i modelliert. Auf diese Weise erhält man aus der Simulation eine Abhängigkeit der minimierten potentiellen Energie U_{\min}^{pot} von der Deformation (Abbildung 3.2).

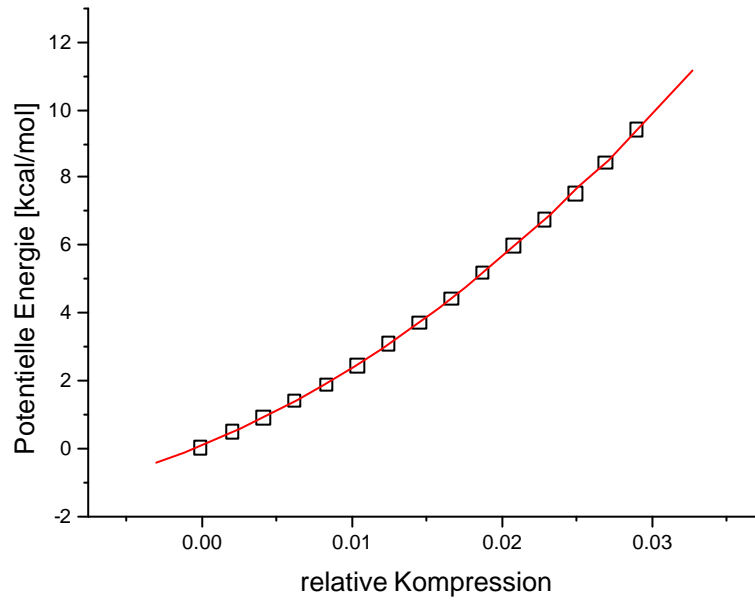


Abbildung 3.2: Exemplarischer Verlauf der potentiellen Energie während einer Kompressionssimulation. Gezeigt wird der Mittelwert aus dem Verhalten von fünf kubischen Zelle amorphes Polyethersulfons mit Kantenlänge $l = 17,9\text{\AA}$ und fünf Molekülen zu jeweils drei Monomereinheiten.

Die elastischen Koeffizienten lassen sich aus der inneren Energie U ableiten, indem man für diese eine Taylorentwicklung in Abhängigkeit der Deformationen \mathbf{e}_i durchführt. Berücksichtigt man, daß sich U aus der freien Energie F zu $U = F + TS$ ergibt, erhält man mit den Max-well-Relationen und $dF = -SdT + \mathbf{s}_i d\mathbf{e}_i$ für $T = \text{const}$

$$U = U_0 + V_0 \left(\mathbf{s}_i - T \frac{\partial \mathbf{s}_i}{\partial T} \Big|_{V=\text{const.}} \right) d\mathbf{e}_i + \frac{1}{2} V_0 \left(C_{ij} - T \frac{\partial C_{ij}}{\partial T} \Big|_{V=\text{const.}} \right) d\mathbf{e}_i d\mathbf{e}_j \quad (3.11)$$

U_0 ist die innere Energie des undeformierten Systems und V_0 dessen Volumen. \mathbf{s}_i , \mathbf{e}_i und C_{ij} sind die Komponenten des Spannungs- und Dehnungsvektors sowie der elastischen Konstantenmatrix. Es wurde die Voigt-Notation verwendet.

Die explizite Temperaturabhängigkeit von \mathbf{s}_i und C_{ij} wird in der Ableitung der Methode von Theodorou und Suter [6] vernachlässigt. Tatsächlich läßt sich zeigen, dass die Temperaturabhängigkeit der elastischen Koeffizienten im polymeren Festkörper sehr gering ist [55]. Weiterhin konnten sie zeigen, dass für erstarrte Polymere bei tiefen Temperaturen die innere Energie U in guter Näherung durch die potentielle Energie U_{\min}^{pot} der energieminierten Konfiguration ersetzt werden kann. Aus diesem Grund wurde die Ableitung der Methode auch mit der inneren Energie U und nicht mit der freien Energie F durchgeführt. Das bedeutet, dass Entropiebeiträge vernachlässigt werden. Unter diesen Annahmen ergeben sich die elastischen Konstanten zu

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \frac{\mathbb{J}^2 U_{\min}^{pot}}{\mathbb{J}\mathbf{e}_i \mathbb{J}\mathbf{e}_j}. \quad (3.12)$$

U_{\min}^{pot} ist die potentielle Energie im lokalen Minimum, die durch Energieminimierung der Modellzelle aus der Simulation bestimmt werden kann.

Mit Gleichung 3.12 lassen sich die elastischen Konstanten eines Modellsystems berechnen. Dazu muss der Verlauf der potentiellen Energie $U_{\min}^{pot}(\mathbf{e}_i)$ in Abhängigkeit von der Deformation simuliert werden, wie er exemplarisch in Abbildung 3.2 dargestellt ist. $U_{\min}^{pot}(\mathbf{e}_i)$ wird simuliert, indem die equilibrierte und energieminierte Modellzelle um $\Delta\mathbf{e}_i$ ($\Delta\mathbf{e}_i$ klein gegen die Gesamtdeformation \mathbf{e}_i) deformiert und wieder energieminiert wird. Dies wird solange wiederholt, bis die gewünschte Gesamtdeformation \mathbf{e}_i erreicht ist. Um den elastischen Bereich nicht zu verlassen, wurde $\mathbf{e}_i < 5\%$ für die durchgeführten Simulationen gewählt, und die Schrittweite $\Delta\mathbf{e}_i = 0,2\%$

Für amorphe Modellzellen können aus zwei voneinander unabhängige mechanische Kenngrößen die restlichen berechnet werden. In den nachfolgenden Simulationen wurde die Modellierung von Scherung und Kompressions durchgeführt. Die zu Gleichung 3.12 korrespondierenden Ausdrücke sind

$$K = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 U_{\min}^{pot}}{\partial \mathbf{e}^2} \right), \quad (3.13a)$$

$$G = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 U_{\min}^{pot}}{\partial \mathbf{g}^2} \right). \quad (3.13b)$$

wobei K der Kompressions- und G der Schermodul ist. \mathbf{e} ist im Falle der Kompression die negative relative Volumenänderung, $\mathbf{e} = \Delta V/V$, \mathbf{g} ist der Scherwinkel.

Die elastischen Konstanten der kristallinen Modellzellen werden nach Gleichung 3.12 vollständig bestimmt. Dabei wurde berücksichtigt, dass $C_{ij} = C_{ji}$, und aus den beiden entsprechenden Simulationen der Mittelwert gebildet. Für $i \neq j$ wurde $\Delta \mathbf{e}_i = \Delta \mathbf{e}_j$ für die einzelnen Deformationsschritte gewählt. Mit den Gleichungen 3.9 lassen sich dann die elastischen Moduli für die Kristallzelle aus den C_{ij} berechnen.

Werden die elastischen mechanischen Eigenschaften der Modellzellen auf diese Weise simuliert, ist zu beachten, dass dabei folgende Näherungen getroffen wurden [6]:

- Explizite Temperatureinflüsse werden vernachlässigt. Es treten keine Beiträge für kinetische oder Vibrationsenergie in der Ableitung auf. Die Temperatur wird nur über die korrekte Dichte des Modells berücksichtigt
- Durch schrittweise Deformation und Energieminimierung wird ein Pfad energieoptimaler Konfigurationen modelliert. Davon verschiedene Konformationen, die um diesen Pfad herum mit einer nicht verschwindenden Wahrscheinlichkeit auftreten, werden nicht berücksichtigt.

Es zeigt sich, dass die Deformation vollständig elastisch ist. Es treten keine intramolekularen Konformationsänderungen auf. Die Konformationen der deformierten Zustände unterscheiden sich nur unwesentlich vom undeformierten Zustand.

Mit der statischen Methode wird nur ein kleiner Bereich der Energiehyperfläche untersucht. Um die Methode sensibler hinsichtlich der lokalen Umgebung auf der Energiehyperfläche zu machen, wurden einige Versuche unter Einbeziehung kurzer Molekuldynamiken und Monte Carlo Kriterien unternommen, die im Ergebnisteil beschrieben werden sollen.

3.2.2 Subtraktionsmethode

Das zweite Verfahren, das in die Kategorie „boundary driven“ fällt und in dieser Arbeit angewandt wird, ist eine molekulardynamische Methode, die Differenzen des Spannungstensors für eine vorgegebene Deformation auswertet und aus dem Quotienten von Spannung und Deformation die elastischen Moduli berechnet. Das Verfahren wurde mit der Simulationssoftware von Prof. Clarke in Manchester realisiert. Damit wurden amorphe und kristalline Zellen isotaktischen Polypropylens charakterisiert. Ein entsprechendes vereinfachtes Kraftfeld mit „united atoms“ für dieses Polymer lag vor (siehe Anhang). Rechnungen an Polyethersulfon konnten aufgrund fehlender Kraftfeldparameter nicht durchgeführt werden.

Obwohl es sich um einen sehr einfachen Ansatz handelt, wurde die Subtraktionsmethode bislang nur an einatomigen Kristallsystemen mit Lennard-Jones Wechselwirkungspotential („Lennard-Jones-Kristall“) angewandt. Die Methode wurde von Cicotti *et al* vorgeschlagen [11] und ist in einiger Ausführlichkeit im Lehrbuch von Allen und Tildesley ausgeführt [12]. Bevor sie auf die amorphen und kristallinen Modellzellen angewandt wurde, wurde sie an einem Lennard-Jones-Kristall erprobt und mit Ergebnissen anderer Simulationen aus der Literatur verglichen [13].

Den Ausgangspunkt der Simulation bildet ein ungestörtes Modellsystem mit der Konfiguration $Q = \{\vec{r}_i, \vec{a}_x, \vec{a}_y, \vec{a}_z\}_{i=1}^N$ und den zugehörigen Impulsen $P = \{\vec{p}_i\}_{i=1}^N$. Daraus ergibt sich das gestörte, deformierte Modellsystem, indem die die Modellzelle aufspannenden Vektoren \vec{a}_x , \vec{a}_y und \vec{a}_z entsprechend der Deformation verändert werden, was auf die Konfiguration $Q' = \{\vec{r}_i, \vec{a}_x', \vec{a}_y', \vec{a}_z'\}_{i=1}^N$ führt. Die Vektoren \vec{a}_x' , \vec{a}_y' und \vec{a}_z' der deformierten Zelle folgen je nach Art der Deformation aus den ursprünglichen Zellvektoren zu

$$\vec{a}_i' = (1 + \mathbf{e})\vec{a}_i \quad (3.28)$$

für uniaxiale Dehnung \mathbf{e} , und

$$\begin{aligned} \vec{a}_i' &= \vec{a}_i + \mathbf{g}\vec{a}_j \\ \vec{a}_j' &= \vec{a}_j \\ \vec{a}_k' &= \vec{a}_k \end{aligned} \quad (3.29)$$

für Scherung um kleine Scherwinkel \mathbf{g} mit $\{i, j, k\} \in \{1, 2, 3\}$ und $\{i, j, k\}$ paarweise verschieden.

Es wird nun eine Molekulardynamik mit dem ungestörten Modellsystem mit Konfiguration Q und Impulsen P durchgeführt, und mit einer Molekulardynamik des gestörten Systems mit Konfiguration Q' und Impulsen P verglichen. Da sich die beiden Systeme nur in den Basisvektoren unterscheiden, und dies nur um einige Promille, ist das molekulardynamische Verhalten in den ersten hundert Femtosekunden stark korreliert.

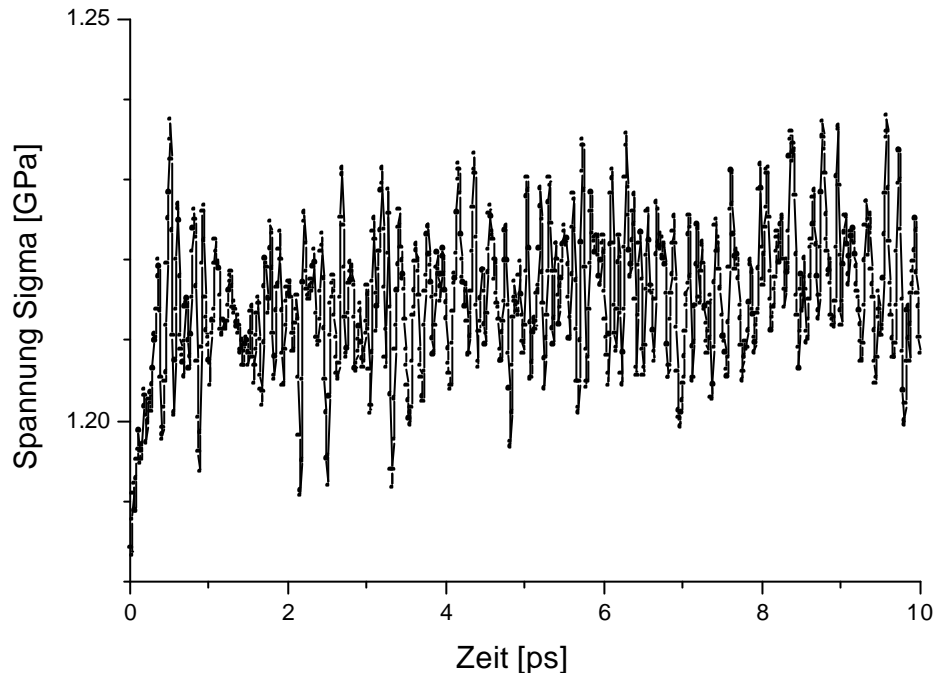


Abbildung 3.3: Absolutsignal der Spannung längs der Deformationsrichtung für einen Lennard Jones Kristall. Es wurden $10ps$ bei $T = 100K$ simuliert. Das statistische Rauschen erzeugt eine große Unsicherheit im Meßwert.

Während beider Molekulardynamik-Simulationen wird der Spannungstensor (Gleichung 2.5) in Abhängigkeit von der Zeit berechnet. Abbildungen 3.3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Spannung längs der Deformationsrichtung für uniaxiale Dehnung der gestörten Modellzelle eines Lennard-Jones-Kristalls. Das Modell bestand aus 108 Atome, die im Abstand von $s = 4,12\text{\AA}$ auf einem kubischen Gitter angeordnet wurden (s ist einer der Parameter des Lennard-Jones Beitrags zu Gleichung 2.1). Der zweite Lennard-Jones Parameter betrug $\epsilon/k_B = 1000K$. Die „cut off“ Distanz der Simulation wurde zu $1,33s$ gewählt, sodaß nur die Lennard-Jones-Wechselwirkung nächster Nachbarn berücksichtigt wurde. Die Simulationszeit betrug zehn Picosekunden bei $T = 100K$. Es wurden zehn verschiedene Simulationen für jede Deformation durchgeführt.

Das Signal wird von einem Rauschen überlagert, dass die statistische Unsicherheit des Zeitmittels der Spannung stark erhöht. Eine Möglichkeit, diesen statistischen Fehler zu verkleinern besteht

darin, die Differenz der Spannung zwischen gestörtem und ungestörtem Modellsystem zu betrachten. Abbildung 3.4 zeigt den zeitlichen Verlauf der Differenz der Spannung aus Abbildungen 3.3 für die gestörte Modellzelle mit der ungestörten. Da sich die beiden Systeme in ihrem Ausgangszustand nur durch die leicht unterschiedlichen Basisvektoren unterscheiden, ist der Verlauf der Spannung in den ersten hundert Femtosekunden stark korreliert. Daher lässt sich durch Subtraktion das statistische Rauschen stark verkleinern, wenn man die Anfangsphase der Molekulardynamik auswertet. Dieses Verfahren wird aufgrund der damit verbundenen Differenzbildung der Spannung von gestörtem und ungestörtem Modellsystem Subtraktionsmethode genannt [11]. Die Korrelation verliert sich im Laufe der Molekulardynamik wieder.

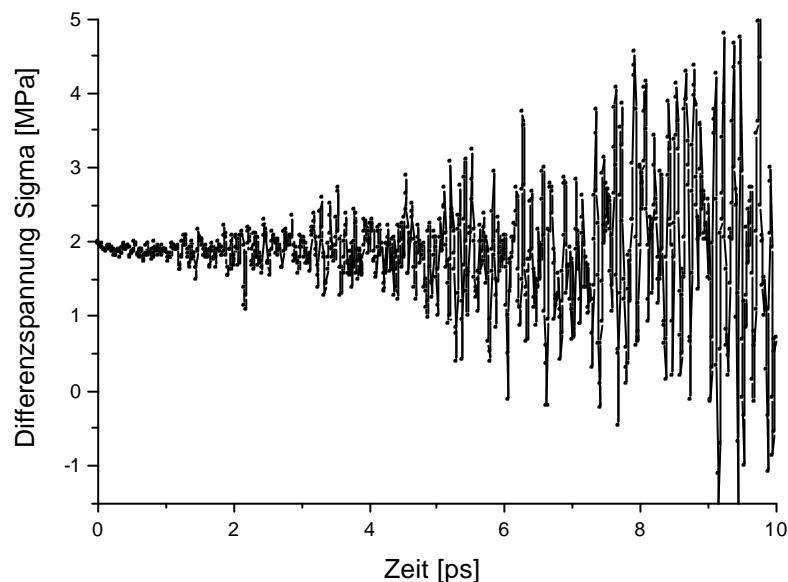


Abbildung 3.4: Differenzsignal der Spannung längs der Deformation zwischen gestörtem und ungestörtem System für einen Lennard Jones Kristall. Die Deformation betrug 0,05%, wodurch das System sich noch elastisch verhielt.

Bei vorgegebener Deformation lassen sich mit den simulierten Differenzspannungen die elastischen Konstanten und die elastischen Moduli berechnen. Die Deformation wurde so gewählt, dass sie noch im elastischen Hooke'schen Bereich lag. Bei dem in Abbildung 3.4 simulierten Beispiel eines Lennard-Jones Kristalls betrug sie 0,05%. (Der exakte Wert als solcher wurde willkürlich festgelegt.)

Im nachfolgenden wurden die elastischen Eigenschaften für amorphes isotaktisches Polypropylen und für kristallin geordnetes isotaktisches Polypropylen in **a**-Modifikation auf diese Weise bestimmt.

Dabei wurde wie folgt verfahren:

- Deformation der ungestörten Modellzelle:
 - Dehnung um \mathbf{e}_i des Basisvektors \vec{l}_i Basisvektors (nach Gleichung 3.28)
 - Kontraktion um $\mathbf{e}_{j,k}$, mit $\mathbf{e}_i > \mathbf{e}_{j,k} > -\mathbf{e}_i$, der beiden anderen Basisvektoren
- Molekulardynamik-Simulation von gestörter und ungestörter Modellzelle
 - Berechnung der Differenzspannung \mathbf{s}_i in Richtung des Basisvektors \vec{l}_i
 - Berechnung der Differenzspannungen $\mathbf{s}_{j,k}$ längs der anderen Basisvektoren

Die Simulation wird für mehrere Kontraktionen $\mathbf{e}_{j,k}$ quer zur Dehnungsrichtung \mathbf{e}_i durchgeführt. Die Differenzspannungen $\mathbf{s}_{j,k}$ verschwinden, wenn das Verhältnis von Querkontraktion zur Dehnung der Poissonzahl \mathbf{n}_{ij} bzw. \mathbf{n}_{ik} entspricht. Für $\mathbf{s}_{j,k} = 0$ ergibt der Quotient aus \mathbf{s}_i und \mathbf{e}_i den Elastizitätsmodul E_{ii} .

Um eine repräsentative Aussage zu gewinnen, wurden für jede Deformation zehn Modellsysteme simuliert. Diese wurden generiert, indem die Konfiguration Q und Impulse P am Ende einer Molekulardynamik-Simulation des ungestörten Systems als Ausgangszustand für die nächste Simulation genommen wurde. Die zehn Mittelwerte der Differenzspannungen \mathbf{s}_i , \mathbf{s}_j und \mathbf{s}_k wurden dann in Abhängigkeit von der Querkontraktion $\mathbf{e}_{j,k}$ aufgetragen und ausgewertet. Abbildung 3.5 zeigt Ergebnisse für den Lennard-Jones-Kristall. Es wurde über die Differenzspannungen aus zehn aufeinanderfolgenden Molekulardynamik-Simulationen gemittelt, woraus sich der Verlauf der Spannung \mathbf{s}_i in Dehnungsrichtung und der mittleren Querspannungen $(\mathbf{s}_j + \mathbf{s}_k)/2$ für eine Dehnung $\mathbf{e}_i = 0,05\%$ ergab. Für verschwindende Querspannung ergibt der Quotient aus Querkontraktion zu Dehnung die Poissonzahl, der Quotient aus Spannung in Dehnungsrichtung zu Dehnung den Elastizitätsmodul.

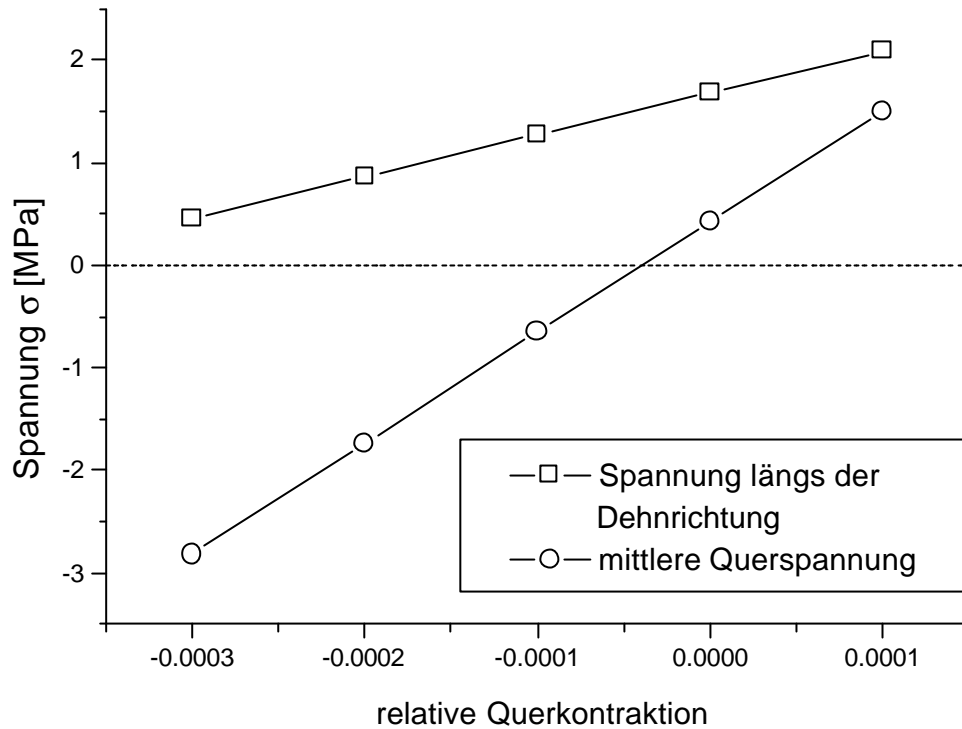


Abbildung 3.5: Mittelwert der Spannung in Dehnungsrichtung und Querspannung in Abhängigkeit von der Querkontraktion bei vorgegebener Dehnung von 0,05% aus zehn Molekulardynamik-Simulationen des Lennard-Jones-Kristalls. Für verschwindende Querspannung ergibt der Quotient aus Querkontraktion zu Dehnung die Poissonzahl, der Quotient aus Spannung in Dehnungsrichtung zu Dehnung den Elastizitätsmodul.

In dieser Arbeit wurden zwei amorphe Polypropylen-Modellzellen und eine Polypropylen-Kristallzelle mit der Subtraktionsmethode untersucht. Da es sich bei den amorphen Zellen um große Systeme aus jeweils 100 Monomeren handelt, wurde die Equilibrierung mit „ultrasoft potentials“ durchgeführt, ausgehend von $w = 0,95$ bis zu vollen Stärke des Kraftfeldes ($w = 0$) während einer Nanosekunde Molekulardynamik. Die Kristallzelle (*a*-Modifikation), die aus zwölf Helices zu jeweils neun Monomeren bestand, wurde in einer energieoptimalen Konfiguration aufgebaut. Anschließend wurde eine Molekulardynamik-Simulation von 35

Picosekunden Dauer bei konstantem Druck durchgeführt, während der sich die Struktur nochmals equilibrieren konnte, bevor die Subtraktionsmethode durchgeführt wurde. Resultate für die beiden

amorphen und die Kristallzellen des Polypropylens werden im Ergebnisteil denen aus anderen Methoden und dem Experiment gegenübergestellt.

3.2.3 Gleichgewichtsfluktuationen

Eine dritte Simulationsmethode, die nicht in die Kategorie „boundary driven“ fällt, sondern Gleichgewichtsfluktuationen während einer Molekulardynamik bei konstantem Druck analysiert, wurde von Parinello und Rahman entwickelt [10] und von Gusev und Suter erstmals auf Polymersysteme (amorphes ataktisches Polypropylen) angewandt [9].

Dabei wurde benutzt, dass während einer Molekulardynamik die Zellparameter der Modellzellen im thermodynamischen Gleichgewicht um ihren Gleichgewichtswert fluktuieren. Dabei ändern sich die Anordnung der Moleküle in der Zelle geringfügig, sie fluktuieren um ihre Gleichgewichtskonfiguration. Das Ausmaß der Änderung ist kleiner bzw. vergleichbar mit der bei der statischen Deformation.

Wie die innere Energie U (Gleichung 3.11) läßt sich auch die freie Energie $F = U + TS$ in eine Taylorreihe in Abhängigkeit der Deformationen \mathbf{e}_i entwickeln. Im Gleichgewicht ergibt sich für F

$$F = F_0 + \frac{1}{2} V_0 \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \quad (3.14)$$

wobei für die elastischen Konstanten C_{ij} und die Deformationen \mathbf{e}_i wiederum die Voigt-Notation 3.3 verwendet wurde. V_0 ist das Volumen der Modellzelle, F_0 die freie Energie im undeformierten Zustand.

Die unnormierte Wahrscheinlichkeit $\tilde{P}(\mathbf{e}_i)$, dass eine bestimmte Deformation \mathbf{e}_i der Modellzelle auftritt, ergibt sich aus einem Boltzmann-Faktor mit $\Delta F = F - F_0$ zu

$$\tilde{P}(\mathbf{e}_i) = \exp \left\{ -\frac{\Delta F}{k_B T} \right\} = \exp \left\{ -V_0 \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j / 2k_B T \right\} \quad (3.15)$$

Mittelwerte der Produkte der Dehnungsparameter \mathbf{e}_i mit \mathbf{e}_j erhält man mit Hilfe der Wahrscheinlichkeit $\tilde{P}(\mathbf{e}_i)$ aus Gleichung 3.15 zu

$$\langle \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \rangle = \frac{\int \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \tilde{P}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) d\mathbf{e}_i d\mathbf{e}_j}{\int \tilde{P}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) d\mathbf{e}_i d\mathbf{e}_j} \quad (3.16)$$

Einmalige partielle Integration des Zählers in Gleichung 3.16 führt auf die in der Fluktuationsmethode benutzte Formel

$$\langle \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \rangle = \frac{k_B T}{V_0 C_{ij}} \quad (3.17)$$

oder

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \frac{k_B T}{\langle \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \rangle} \quad (3.18)$$

Bei Gleichung 3.16 handelt es sich um einen Ensemblemittelwert über alle möglichen Deformationszustände. Für eine ausreichend lange Molekulardynamik, während der das System alle Bereiche des Phasenraums erschliessen kann, kann dieser Ensemblemittelwert durch den Zeitmittelwert ersetzt werden. Das System bezeichnet man dann als ergodisch.

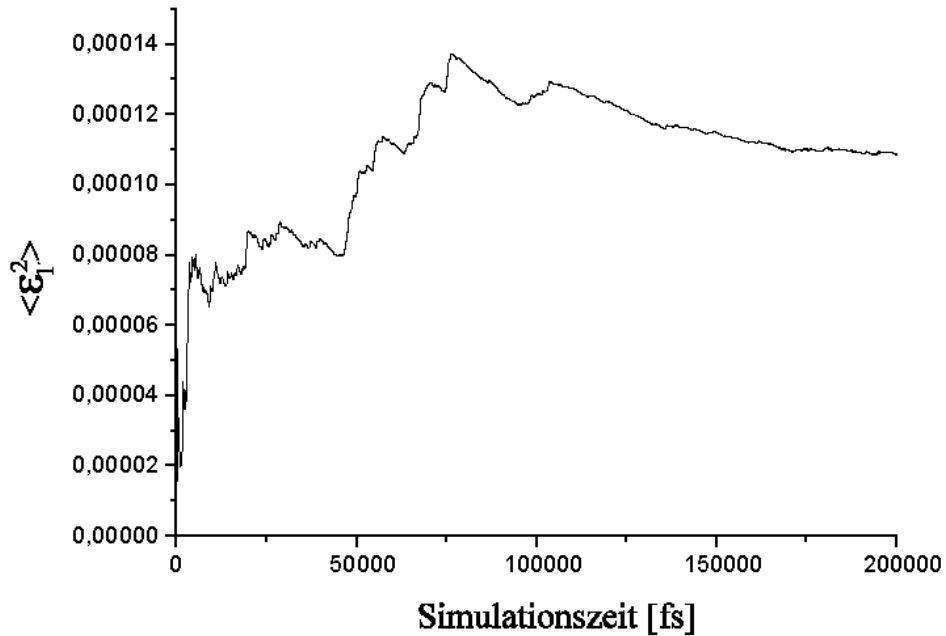


Abbildung 3.6: Verlauf des zeitlichen Mittelwerts $\langle \mathbf{e}_1^2 \rangle$ der Quadrats des Zellparameters \mathbf{e}_1 während einer Molekulardynamik-Simulation bei konstantem Druck mit einer Zelle amorphen Polypropylens.

Simulationen mit der Fluktuationsmethode wurden an den amorphen Ensembles mit der MSI Software vorgenommen. Die Auswertung erfolgte mit einer Tabellenkalkulation, in der die Produkte

berechnet wurden. Es wurde ein Ensemble mit fünf Zellen Polyethersulfon zu jeweils einer Kette mit zwanzig Monomeren und ein Ensemble mit fünf Zellen Polypropylen zu jeweils einer Kette mit zwanzig Monomeren untersucht. Abbildung 3.6 zeigt exemplarisch für die Simulation einer Polypropylen-Modellzelle den zeitlichen Verlauf des Mittelwerts der Produkte des Zellparameters e_1 .

Der Mittelwert zum Zeitpunkt t_1 wurde durch Mittelung über alle vorangegangenen Zeitschritte $t \leq t_1$ berechnet. Gewöhnlich wird die Simulation solange fortgesetzt, bis eine Konvergenz der Mittelwerte festzustellen ist. Dieses Kriterium wurde auch in dieser Arbeit herangezogen.

Die „Fluktuationsmethode“, wie sie hier dargestellt ist, wurde von Gusev und Suter [9] für amorphes ataktisches Polypropylen angewandt. In dieser Arbeit wurden die elastischen Konstanten C_{ij} für amorphes isotaktisches Polypropylen und amorphes Polyethersulfon bestimmt. Die Dauer der einzelnen Molekulardynamiken variierte dabei zwischen 100 und 200 Picosekunden. Die damit erzielten Resultate werden im Ergebnisteil den Resultaten der beiden anderen, „boundary driven“ Methoden und Experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt.

3.3 Mikromechanische Modelle

Mit den Simulationsmethoden lassen sich die mechanischen Eigenschaften amorpher und kristalliner Modellzellen berechnen. Eines der beiden in dieser Arbeit untersuchten Polymere, isotaktisches Polypropylen, erstarrt als teilkristalliner Festkörper. Kristallamellen aus parallel angeordneten Kettensegmenten bilden eine sphärische Überstruktur („Sphärolith“) mit amorphen Zwischenräumen. Die Überstruktur, die durch die Sphärolithe gebildet wird, ist bei dem hier experimentell untersuchten Polypropylen raumfüllend.

Um die mechanischen Eigenschaften eines teilkristallinen Polymers aus Ergebnissen der atomistischen Simulation berechnen zu können, wurden in dieser Arbeit mikromechanische Modelle benutzt. Dabei wurden Einflüsse der Grenzschichten amorph/kristallin sowie zwischen verschiedenen Sphärolithen vernachlässigt. Dies ist eine relativ grobe Näherung der Struktur, die aufgrund der Vernachlässigung möglicher Defektstrukturen zu einer Überschätzung der Moduln führen sollte. Aus den elastischen Moduli der Kristallzelle lassen sich die der Lamelle berechnen. Lamellen-Moduli und die Moduli der amorphen Phase ergeben dann die elastischen Konstanten des teilkristallinen Polymers. Die konsistente Berechnung mechanischer Eigenschaften teilkristalliner Polymere mittels mikromechanischer Modelle aus Daten der atomistischen Simulation wurde bislang in dieser Weise noch nicht publiziert.

Zunächst werden die Modellebenen, die bei der Beschreibung teilkristalliner verwendet wurden, erläutert. Diese tragen der Kristallstruktur und der kristallinen Überstruktur Rechnung. Anschliessend werden mikromechanische Modelle zur Berechnung der mechanischen Eigenschaften von Kristallmelle, Sphärolith und teilkristallinem Polymer vorgestellt.

3.3.1 Modellebenen zur Beschreibung teilkristalliner Polymere

Das Erstarren von Polymeren ist ein komplizierter Prozeß [59, 60, 61]. An dieser Stelle soll lediglich die nach dem Erstarren des Polymers vorliegende Morphologie erläutert werden. Sie beeinflusst das makroskopische mechanische Verhalten des polymeren Festkörpers. Nach Halpin [14] lassen sich die räumlichen Strukturen mit den Begriffen „homogen“, „heterogen“, „isotrop“, „orthotrop“ und „anisotrop“ charakterisieren. In einer homogenen Probe sind die Materialeigenschaften, wie zum Beispiel die mechanischen Eigenschaften, nicht ortsabhängig. Ortsabhängigkeit tritt bei heterogenen Stoffen auf. Sind die Materialeigenschaften unabhängig von der Orientierung, beispielsweise gleiche mechanische Eigenschaften für jede beliebige Zugrichtung, spricht man von isotropen Proben. Das in dieser Arbeit berechnete amorphe Polyethersulfon ist homogen isotrop. In diesem Fall gibt es nur zwei unabhängige elastische Konstanten C_{ij} . Homogen anisotrope Materialien besitzen 21 unabhängige elastische Konstanten. Durch zusätzliche Symmetrien der Modellzelle, wie sie hier bei den monoklinen und hexagonalen Polypropylen Modellzellen vorliegen, kann die Anzahl unabhängiger Konstanten weiter reduziert werden. Für monokline Systeme ergeben sich 13 unabhängige elastische Koeffizienten, für hexagonale Modellzellen fünf.

Von orthotrop spricht man, wenn ein Material drei senkrecht aufeinander stehende Symmetrieebenen besitzt, innerhalb derer die Materialeigenschaften nicht von der Orientierung abhängen. Ein Beispiel hierfür ist eine amorphe Schicht mit eingelagerten unidirektional orientierten Lamellen. In drei Dimensionen beschreiben 9 unabhängige elastische Konstanten das mechanische Verhalten eines homogen orthotropen Systems vollständig.

Im Rahmen des Modells von Halpin und Kardos [14, 15], aus dem die mechanischen Eigenschaften teilkristalliner Polymere berechnet werden können, wird der Sphärolith durch Übereinanderstapeln von n Schichten unidirektional orientierter Lamellen in amorpher Matrix beschrieben. Benachbarte Schichten sind gegeneinander um den Winkel p/n versetzt. Die hier untersuchten Schichten können als homogen orthotrop im ebenen Spannungszustand angenommen werden. Das bedeutet, das Spannung und Dehnung in einer Ebene liegen. Die Berechnungen der Materialeigenschaften wird

in zwei Dimensionen durchgeführt. Die homogen orthotrope Schicht kann dann durch vier unabhängige elastische Konstanten charakterisiert werden.

Abbildung 3.7 stellt die verschiedenen Modellebenen dar, die zur Beschreibung teilkristalliner Polymere relevant sind. Auf der molekularen Ebene lassen sich Strukturen und Eigenschaften durch die atomistische Simulation berechnen. Amorphe und kristalline Modellzellen können mit geeigneten Methoden – wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben – analysiert werden. Die Güte der Strukturen läßt sich durch Vergleich mit dem Experiment, beispielsweise mit Röntgenstreudaten, verifizieren.

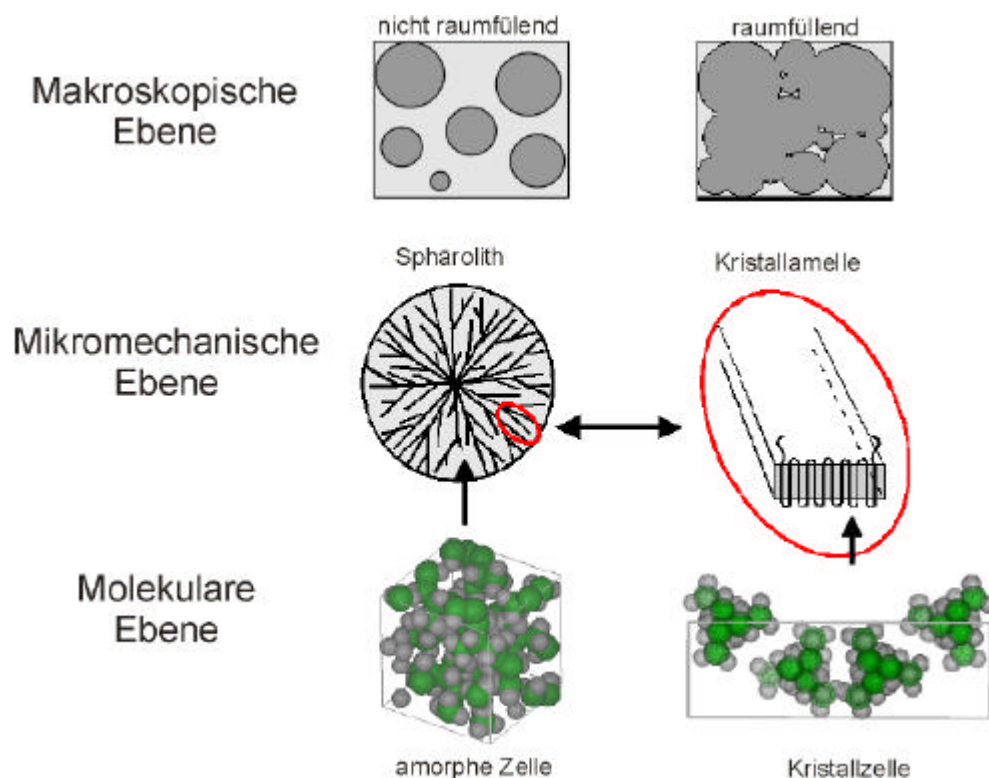


Abbildung 3.7: Schema der Morphologie eines teilkristallinen Polymers. Aus den Ergebnissen der atomistischen Simulation der Kristallzelle können die mechanischen Moduli der Kristalllamelle berechnet werden. Die Kombination von elastischen Eigenschaften der Lamelle und der amorphen Zelle führen auf die Moduli für den Sphärolithen, die gleichzeitig für vollständige Raumfüllung der kristallinen Überstruktur gültig sind. Liegt diese nicht vor, muß ein weiteres Modell herangezogen werden.

Die mesoskopische Ebene wird durch die Eigenschaften der Kristalllamelle und des Sphärolithen bestimmt. Die Lamelle geht aus der Kristallzelle durch wiederholtes Aneinandersetzen hervor. Die parallel angeordneten Molekülketten in der Kristallzelle sind dabei senkrecht zur Längsrichtung der Lamelle (siehe Abbildung 3.7). Die elastischen Konstanten der Kristalllamelle werden aus der kristal-

linen Modellzelle mit einem auf Mittelung der unterschiedlichen Orientierungen basierenden Modell berechnet, das hierfür abgeleitet wurde. Aus vielen Lamellen setzt sich die sphärische, kristalline Überstruktur, der Sphärolith zusammen. In den Zwischenräumen zwischen den Lamellen befindet sich das Polymer in der amorphen Phase, deren Moduli in dieser Arbeit aus der amorphen Modellzelle berechnet werden. Die mechanischen Eigenschaften des Sphärolithen werden mit dem mikro-mechanischen Modell von Halpin und Kardos [14, 15] berechnet, dass die elastischen Konstanten von amorpher Modellzelle und Kristalllamelle kombiniert.

Füllt die kristalline Überstruktur den ganzen Raum des makroskopischen Polymerfestkörpers aus, können bei Vernachlässigen von Effekten durch die Grenzschichten zwischen den Sphärolithen die Modulwerte für einen einzelnen Sphärolithen auf das teilkristalline Polymer übertragen werden. Der Fall der vollständigen Raumfüllung ist für die meisten Kunststoffe erfüllt und lag bei den in dieser Arbeit experimentell untersuchten Proben isotaktischen Polypropylens vor.

Tabelle 3.2 zeigt die typischen Größenordnungen der einzelnen Modellebenen, die zur Beschreibung der elastischen mechanischen Eigenschaften teilkristalliner Polymere herangezogen werden.

	<i>Länge</i>	<i>Höhe</i>
<i>Modellzelle</i>	1 – 5nm (Kantenlänge)	-
<i>Kristallzelle</i>	2 – 6nm	20 – 60nm
<i>Sphärolith</i>	50 – 500nm (Radius)	-

Tabelle 3.2: Typische Größenordnungen der einzelnen Modellebenen, die zur Beschreibung der mechanischen Eigenschaften teilkristalliner Polymere benötigt werden. Durch Mikromechanische Modelle lassen sich Ergebnisse für die atomistischen amorphen und kristallinen Modellzellen auf den Sphärolithen übertragen.

In der Regel tritt eine Verdrillung der Lamellen auf. Dies ist in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt. Aufgrund dieses sogenannten Lamellentwistings weisen die Helices entlang der Lamelle unterschiedliche Orientierungen auf, was bei der Berechnung der mechanischen Moduli der Lamelle berücksichtigt werden muss.



Abbildung 3.8: Schema des Lamellentwistings [61]: Aufgrund der Verdrillung weisen die Kristallzellen längs der Lamelle unterschiedliche Orientierung auf, was in der Berechnung der mechanischen Eigenschaften der Lamelle berücksichtigt werden muß.

Abweichungen von der sphärischen Form der kristallinen Bereiche treten insbesondere bei Anwesenheit äußerer mechanischer Felder, z.B. Scherung. Abhängig von der Stärke des Feldes sind dann Exzentrizitäten in der idealerweise sphärischen Gestalt der kristallinen Überstruktur vorhanden. In starken Scherfeldern treten z.T. keine Sphärolithe mehr auf. Typische Kristallisationsstrukturen sind sogenannte „Shish Kebab“-Strukturen, mit weitgehend gestreckten Ketten („Shishs“), auf die senkrecht in gewissen Abständen scheibenförmige Lamellen („Kebabs“) aufwachsen [61]. Da dies mit einer Vorzugsorientierung der Lamellen einher geht, führt dies zu einer Anisotropie der mechanischen Eigenschaften.

In dieser Arbeit wurden die mechanischen Eigenschaften eines einfachen teilkristallinen Polymeren aus der Simulation amorpher und kristalliner Modellzellen berechnet und mit experimentell gemessenen Werten verglichen. Zur Berechnung der mechanischen Moduli der Kristalllamelle wurde ein einfaches Modell abgeleitet, das auf der Parallelschaltung unterschiedlicher Orientierungen beruht. Die Eigenschaften des Sphärolithen wurden mit dem mikromechanischen Modell von Halpin und Kardos berechnet [14, 15], dass in der Laminattheorie zur Beschreibung faserverstärkter Materialien benutzt wird. Bei vollständiger Raumfüllung der Sphärolithe sind die damit berechneten mechanischen Eigenschaften mit denen des teilkristallinen Polymers identisch. Dies wurde im folgenden für das experimentell untersuchte isotaktische Polypropylen angenommen.

3.3.2 Modell für Lamelleneigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der Kristalllamelle wurden mit einem in dieser Arbeit abgeleiteten Modell aus den Moduli der Kristallzelle berechnet. Bei der Kristallzelle handelte es sich im vorliegenden Fall um eine monokline und eine hexagonale Zelle isotaktischen Polypropylenmoleküle in 3/1 Helixform. Die in Abbildung 3.7 dargestellte Kristallzelle ist die monokline a -Modifikation. Ein Parallelmodell wurde benutzt, um das Lamellentwisting (Abbildung 3.8) korrekt zu berücksichtigen.

Im folgenden werden die mechanischen Moduli und elastischen Konstanten der Kristalllamelle mit einem tiefergestellten Index „L“ gekennzeichnet. Da die Helices in der Kristallzelle senkrecht zur Längsrichtung der Lamelle sind, ergibt sich der Elastizitätsmodul in Längsrichtung aus dem Mittelwert der beiden Elastizitätsmoduli senkrecht zur Helixrichtung:

$$E_{\parallel,L} = \frac{E_{11} + E_{22}}{2} \quad (3.19)$$

$E_{\parallel,L}$ ist der Elastizitätsmodul der Kristalllamelle in Längsrichtung, der sich aus den Moduli E_{11} und E_{22} der Kristallzelle berechnen. Die Moduli der Kristallzelle sind jene, die senkrecht zur Helixrichtung sind (Abbildung 3.9).

Von Kardos und Rasoni [15] wurde für den Modul senkrecht zur Lamelle das arithmetische Mittel als die simpelste Annahme herangezogen:

$$E_{\perp,L} = \frac{1}{2} \left(\frac{E_{11} + E_{22}}{2} + E_{33} \right) \quad (3.20)$$

$E_{\perp,L}$ ist der Elastizitätsmodul senkrecht zur Längsrichtung der Lamelle, der in der Näherung von Kardos und Rasoni aus dem Mittelwert der Moduli E_{11} und E_{22} der Kristallzelle, die senkrecht zur Helixrichtung sind, und dem Modul E_{33} in Helixrichtung berechnet wird.

Akkurater als durch die Näherung aus Gleichung 3.20 läßt sich der Modul durch eine Mittelung über alle möglichen Orientierungen der Kristallzelle approximieren.

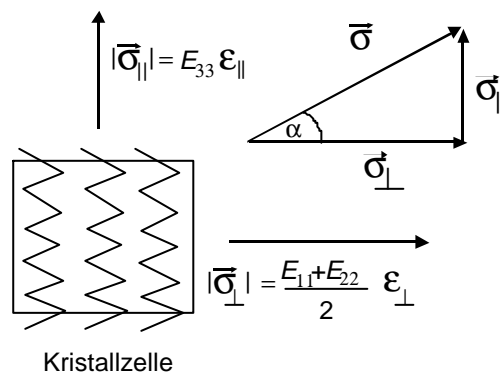


Abbildung 3.9: Die indizierten E -Moduli werden durch Simulation der kristallinen Elementarzelle berechnet. Der mechanische Modul $E(\mathbf{a})$ ist die Proportionalitätskonstante zwischen Spannung und Dehnung bei Deformation in der mit dem Winkel \mathbf{a} assoziierten Richtung.

Greift die Spannung \mathbf{s} an die Kristallzelle in eine beliebige Richtung an, lässt sie sich in zwei Komponenten, \mathbf{s}_{\parallel} parallel und \mathbf{s}_{\perp} senkrecht zu den Helices zerlegen (Abbildung 3.9). Mit dem Hooke'schen Gesetz gilt:

$$\mathbf{s} = \sqrt{\mathbf{s}_{\parallel}^2 + \mathbf{s}_{\perp}^2} = E(\mathbf{a})\mathbf{e} \quad (3.21)$$

$E(\mathbf{a})$ ist der Elastizitätsmodul zwischen Spannung und Dehnung, wenn die Spannung \mathbf{s} im Winkel \mathbf{a} zur Spannungskomponente \mathbf{s}_{\perp} angreift.

Auf die gleiche Weise lässt sich die Deformation \mathbf{e} in einen Anteil \mathbf{e}_{\parallel} parallel und \mathbf{e}_{\perp} senkrecht zu den Helices zerlegen:

$$\mathbf{e} = \sqrt{\mathbf{e}_{\parallel}^2 + \mathbf{e}_{\perp}^2} \quad (3.22)$$

Aus Gleichung 3.21 und Gleichung 3.22 folgt $E(\mathbf{a})$ zu:

$$E(\mathbf{a}) = \left\{ \left(\frac{2 \cos[\mathbf{a}]}{E_{11} + E_{22}} \right)^2 + \left(\frac{\sin[\mathbf{a}]}{E_{33}} \right)^2 \right\}^{-1/2} \quad (3.23)$$

\mathbf{a} ist der Winkel, der von \mathbf{s} und \mathbf{s}_{\perp} gebildet wird und E_{11} , E_{22} und E_{33} die Elastizitätsmoduli der Kristallzelle.

Es wird nun über alle möglichen Orientierungen der Kristallzelle gemittelt. Daraus ergibt sich für den Elastizitätsmodul senkrecht zur Längsrichtung der Lamelle $E_{\perp,L}$ eine akkuratere Abschätzung als die von Gleichung 3.20.

$$E_{\perp,L} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} E(\mathbf{a}) d\mathbf{a} \quad (3.24)$$

Das Integral ist elliptisch und lässt sich nur numerisch, mit einem bekanntem Satz E_{ii} kristalliner Moduli, lösen.

In gleicher Weise wird der Schubmodul G_L der Lamelle bestimmt. Die Mittelung erfolgt über die beiden Schubmoduli G_{12} und G_{13} für Scherung senkrecht zur Lamellenrichtung. Analog zu Gleichung 3.23 folgt

$$G(\mathbf{a}) = \left\{ \left(\frac{\cos[\mathbf{a}]}{G_{12}} \right)^2 + \left(\frac{\sin[\mathbf{a}]}{G_{13}} \right)^2 \right\}^{-1/2} \quad (3.25)$$

und

$$G_L = \frac{1}{2p} \int_0^{2p} G(\mathbf{a}) d\mathbf{a} \quad (3.26)$$

Der hier abgeleitete Mittelungsalgorithmus (Gleichung 3.24) für $E_{\perp,L}$ und G_L wurde im folgenden für die Berechnung der mechanischen Eigenschaften der Lamelle aus isotaktischem Polypropylen angewandt. Im Vergleich zur arithmetischen Mittelung von Kardos und Raisonni (Gleichung 3.20) liefert er deutlich kleinere Modulwerte. Als Konsequenz sind auch die nachfolgend berechneten Modulwerte für das teilkristalline Komposit geringer als für den Fall, dass die arithmetisch gemittelten Moduli als Eingangswerte verwendet worden wären.

3.3.3 Faser-Matrix-Modell von Halpin und Kardos

Um die mechanischen Eigenschaften des Sphärolithen und letztlich des teilkristallinen Polymeren zu berechnen, soll die von Halpin und Tsai [62] abgeleitete Theorie für Inklusionen in Matrix (Abhängig von den gewählten Geometriefaktoren z.B. Fasern oder sphärische Inklusionen.), die von Halpin und Kardos [14, 15] auf teilkristalline Polymere angewandt wurden, herangezogen werden. Abbildung 3.10 zeigt die prinzipielle Vorgehensweise: Zunächst werden die mechanischen Eigenschaften einer Schicht amorpher Matrix mit unidirektional orientierten Lamellen (b) aus denen der Kristalllamelle (c) berechnet. Anschließend wird über alle möglichen Orientierungen gemittelt, indem Lagen unidirektionaler Schichten unterschiedlicher Orientierung übereinander gestapelt werden. Die Schichten werden als voneinander unabhängig und ohne Ankopplung behandelt. Aus diesem zweidimensionalen Modell berechneten Halpin und Kardos [14, 15] die mechanischen Eigenschaften bei isotroper Orientierung der Lamellen. Laut Kardos und Raisonni [15] läßt sich dieses Modell im Rahmen vertretbarer Fehler auch auf dreidimensionale Mischungen mit zufälliger Lamellenorientierung anwenden. Bei vollständiger Raumauffüllung der kristallinen Überstruktur können damit die mechanischen Eigenschaften des teilkristallinen Polymeren berechnet werden.

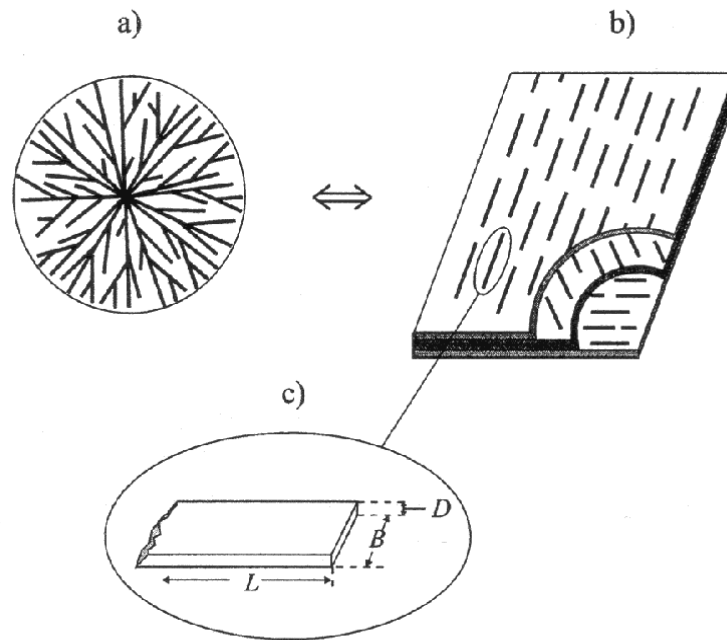


Abbildung 3.10: Das Modell von Halpin und Kardos ermöglicht die Berechnung eines isotropen Sphärolithen ohne Lamellenvorzugsrichtung (a) durch ein Schichtenmodell (b) in das neben den mechanischen Eigenschaften noch Zusammensetzung und Lamellengeometrie (c) eingehen. Die Ersetzung des Sphärolithen (a) durch ein Schichtenmodell (b) macht die Berechnung der mechanischen Eigenschaften des Sphärolithen möglich. (Darstellung entnommen aus [59])

Ist die teilkristalline Überstruktur nicht raumfüllend, beschreibt das Modell von Halpin und Kardos nur die mechanischen Eigenschaften der Sphärolithe. Ein weiteres Modell muß herangezogen werden, dass die Sphärolithe in einer amorphen Matrix beschreibt. Dies ist beispielsweise während des Kristallisationsprozesses nötig, während dem die Sphärolithe noch wachsen, bevor sie das ganze Polymere ausfüllen. Da bei den in dieser Arbeit experimentell untersuchten Polypropylenproben vollständige Raumfüllung durch die Sphärolithe vorlag, genügt jedoch das Modell von Halpin und Kardos zur Berechnung der mechanischen Eigenschaften des teilkristallinen Polymers.

Zunächst soll die unidirektional orientierte Schicht berechnet werden. Abgesehen von den Lamellenmoduli $E_{\parallel,L}$, $E_{\perp,L}$ und G_L , die aus der kristallinen Modellzelle berechnet werden können, sind dafür noch die Poissonzahl für Zug längs der Lamelle, der Anteil im Sphärolithen eingeschlossener amorpher Matrix, sowie Längen zu Dicken (l/d) und Breiten zu Dicken Verhältnis (b/d) der Lamelle relevant. Für l/d wurde ein Wert von 100, für b/d ein Wert von 20 angenommen. Diese Annahmen bewegen sich in einem Bereich, der für Polymere typisch ist [59]. Abgesehen davon zeigt sich, daß für das Modell nur die Größenordnung der Quotienten von Bedeutung ist. Mögliche Fehler beeinflussen das Ergebnis nur geringfügig.

Im folgenden soll eine amorphe Schicht mit unidirektional orientierten Lamellen betrachtet werden (Abbildung 3.10b). Die Lamellenrichtung ist dabei identisch mit der 1-Richtung des verwendeten Koordinatensystems. Die 2-Richtung des Koordinatensystems steht senkrecht auf den Lamellen. Nach der Theorie von Halpin und Kardos ergibt sich unter der Annahme verlustfreier Kraftübertragung zwischen Lamelle und Matrix [62] für die Komponenten des Elastizitätsmoduls und den Schubmodul einer Schicht aus amorpher Matrix mit uniaxial orientierten Lamellen oder Fasern (Index: „ u “) (siehe Abbildung 3.10b)

$$E_{11,u} = \frac{1 + \mathbf{x} \mathbf{h} \mathbf{f}_{krist}}{1 - \mathbf{h} \mathbf{f}_{krist}} E_m, \text{ mit } \mathbf{h} = \frac{E_{\parallel,L}/E_m - 1}{E_{\parallel,L}/E_m + \mathbf{x}}, \mathbf{x} = 2 \frac{l}{d}. \quad (3.27a)$$

$$E_{22,u} = \frac{1 + \mathbf{x} \mathbf{h} \mathbf{f}_{krist}}{1 - \mathbf{h} \mathbf{f}_{krist}} E_m, \text{ mit } \mathbf{h} = \frac{E_{\perp,L}/E_m - 1}{E_{\perp,L}/E_m + \mathbf{x}}, \mathbf{x} = 2 \frac{b}{d}. \quad (3.27b)$$

$$G_{12,u} = \frac{1 + \mathbf{x} \mathbf{h} \mathbf{f}_{krist}}{1 - \mathbf{h} \mathbf{f}_{krist}} G_m, \text{ mit } \mathbf{h} = \frac{G_L/G_m - 1}{G_L/G_m + \mathbf{x}}, \mathbf{x} = 1. \quad (3.27c)$$

$E_{11,u}$ ist der Elastizitätsmodul der unidirektional orientierten Schicht in Längsrichtung, $E_{22,u}$ der in Querrichtung zu den Lamellen. G_{12} ist der Schubmodul in der Ebene, in der die Lamellen liegen. E_m und G_m sind die mechanischen Kenngrößen der amorphen Matrix, $E_{\parallel,L}$, $E_{\perp,L}$ und G_L die Moduli der Lamelle, \mathbf{f}_{krist} der Anteil der kristallinen Komponente im Sphärolithen. \mathbf{x} ist ein Geometriefaktor und \mathbf{h} ein Faktor, der von Verhältnissen der einzelnen Moduli abhängt. Daraus ergeben sich die mechanischen Moduli $E_{11,u}$, $E_{22,u}$ und $G_{12,u}$ der unidirektional orientierten Schicht. Im folgenden werden die Größen der unidirektional orientierten Schicht, deren Lamellenrichtung mit der 1-Richtung des Koordinatensystems zusammenfällt, mit einem Index „ u “ gekennzeichnet.

Die Poissonzahl $\mathbf{n}_{ij,u}$ dieser Schicht für Beanspruchung längs der Lamelle soll aus der der amorphen Matrix \mathbf{n}_m und denen der Lamellen \mathbf{n}_{ij} mit einer einfachen Mischungsregel berechnet werden.

$$\mathbf{n}_{ij,u} = \mathbf{n}_{ij} \mathbf{f}_{krist} + \mathbf{n}_m \mathbf{f}_m. \quad (3.28)$$

\mathbf{f}_{krist} und \mathbf{f}_m sind Kristallinitätsgrad und amorpher Anteil, deren Summe Eins ergibt.

Da es sich bei dem Modell von Halpin und Kardos um ein zweidimensionales Modell handelt, hat die Matrix C_{ij}^u der elastischen Konstanten folgende Gestalt:

$$C_{ij}^u = \begin{pmatrix} C_{11}^u & C_{12}^u & 0 \\ C_{12}^u & C_{22}^u & 0 \\ 0 & 0 & C_{66}^u \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad C_{12}^u = C_{21}^u. \quad (3.29)$$

C_{ij}^u sind die elastischen Konstanten der unidirektional orientierten Schicht, deren Lamellenrichtung mit der 1-Richtung des Koordinatensystems zusammenfällt.

Die Elastizitätsmoduli, die aus den Halpin Tsai Gleichungen 3.27 folgen, stehen mit den elastischen Konstanten in folgender Beziehung:

$$\begin{aligned} C_{11}^u &= \frac{E_{11,u}}{1 - \mathbf{n}_{12,u} \mathbf{n}_{21,u}} \\ C_{22}^u &= \frac{E_{22,u}}{1 - \mathbf{n}_{12,u} \mathbf{n}_{21,u}} \\ C_{12}^u &= C_{21}^u = \frac{\mathbf{n}_{12,u} E_{11,u}}{1 - \mathbf{n}_{12,u} \mathbf{n}_{21,u}} = \frac{\mathbf{n}_{21,u} E_{11,u}}{1 - \mathbf{n}_{12,u} \mathbf{n}_{21,u}} \\ C_{66}^u &= G_{12,u} \end{aligned} \quad (3.30)$$

Durch Stapelung von n Schichten unterschiedlicher Lamellenorientierung lassen sich die mechanischen Eigenschaften eines teilkristallinen Polymeren berechnen. Dabei können neben isotroper Lamellenorientierung auch Vorzugsorientierungen berücksichtigt werden, indem manche Schichten in der Berechnung ein höheres Gewicht erhalten als andere.

Fällt die Lamellenrichtung nicht mehr mit einer Achse des Koordinatensystems zusammen, so sind in der Regel alle Elemente der Matrix der elastischen Konstanten 3.29 besetzt. Die Größen C_{16} und C_{26} sind dann Linearkombinationen der anderen vier unabhängigen Konstanten. Die Drehung des Koordinatensystems entspricht einer unitären Transformation. Dabei bleiben im zweidimensionalen Fall fünf Größen invariant. Von diesen mit U_1 bis U_5 bezeichneten Invarianten sind nur drei linear unabhängig. Für ihre Ableitung sei auf die Arbeit von Halpin verwiesen [14]. Sie leiten sich aus der unverkippten unidirektionalen Schicht wie folgt ab

$$\begin{aligned}
U_1 &= \frac{1}{8} (3C_{11}'' + 3C_{22}'' + 2C_{12}'' + 4C_{66}'') \\
U_2 &= \frac{1}{8} (C_{11}'' - C_{22}'') \\
U_3 &= \frac{1}{8} (C_{11}'' + C_{22}'' - 2C_{12}'' - 4C_{66}'') \\
U_4 &= \frac{1}{8} (C_{11}'' + C_{22}'' + 6C_{12}'' - 4C_{66}'') \\
U_5 &= \frac{1}{8} (C_{11}'' + C_{22}'' - 2C_{12}'' + 4C_{66}'')
\end{aligned} \tag{3.31}$$

U_1 bis U_5 sind die Invarianten der elastischen Koeffizientenmatrix C_{ij} im zweidimensionalen ebenen Spannungszustand, C_{ij}'' sind die elastischen Konstanten der unidirektionalen Schicht, deren Lamellenorientierung mit der 1-Richtung des Koordinatensystems zusammenfällt.

Mit dem Drehwinkel \mathbf{a} lassen sich daraus die elastischen Konstanten einer unidirektional orientierten Schicht mit um \mathbf{a} gegen die 1-Richtung verkippten Lamellen berechnen [14].

$$\begin{aligned}
C_{11}(\mathbf{a}) &= U_1 + U_2 \cos[2\mathbf{a}] + U_3 \cos[4\mathbf{a}] \\
C_{22}(\mathbf{a}) &= U_1 - U_2 \cos[2\mathbf{a}] + U_3 \cos[4\mathbf{a}] \\
C_{12}(\mathbf{a}) &= C_{21}(\mathbf{a}) = U_4 - U_3 \cos[4\mathbf{a}] \\
C_{66}(\mathbf{a}) &= U_5 - U_3 \cos[4\mathbf{a}] \\
2C_{16}(\mathbf{a}) &= 2C_{61}(\mathbf{a}) = -U_2 \sin[\mathbf{a}] - 2U_3 \sin[4\mathbf{a}] \\
2C_{26}(\mathbf{a}) &= 2C_{62}(\mathbf{a}) = -U_2 \sin[\mathbf{a}] + 2U_3 \sin[4\mathbf{a}]
\end{aligned} \tag{3.32}$$

U_1 bis U_5 sind die aus den Symmetrieeigenschaften folgenden Invarianten der elastischen Koeffizientenmatrix C_{ij} . \mathbf{a} ist der Winkel zwischen der 1-Richtung des Koordinatensystems und der Lamellenrichtung, $C_{ij}(\mathbf{a})$ die elastischen Konstanten, die sich aus dieser Verkipfung ergeben. Mit den drei unabhängigen Größen der Invarianten und dem Winkel folgen wiederum vier unabhängige elastische Konstanten.

Für die Berechnung der mechanischen Eigenschaften eines teilkristallinen Polymers stellten Halpin und Kardos [14, 15] ein Modell auf, dass eine Mittelung über n Schichten durchführt, die jeweils gegeneinander um den Winkel $\Delta\mathbf{a} = \mathbf{p}/n$ verkippt sind. Die n Schichten besitzen alle das gleiche Wahrscheinlichkeitsgewicht $\mathbf{y}(\mathbf{a}_i) = 1/n$.

Für den Fall einer anisotropen Verteilung der Schichten, können beliebige Orientierungen der n Schichten, unterschiedliche Winkel $\Delta \mathbf{a}_i$ und verschiedenen Wahrscheinlichkeitsgewichte $\mathbf{y}(\mathbf{a}_i)$ der einzelnen Schichten benutzt werden. Dieses Konzept wird „Winkelklassen“ genannt. Abbildung 3.11 zeigt die prinzipielle Vorgehensweise. Hier ist ein anisotroper Zustand dargestellt, der durch Addition von vier unidirektionalen, gegeneinander verkippten Zuständen mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeitsgewichten beschrieben wird. Die mechanischen Eigenschaften der Schichten bei unterschiedlicher Verkipfung werden mit dem Gleichungssatz 3.32 berechnet.

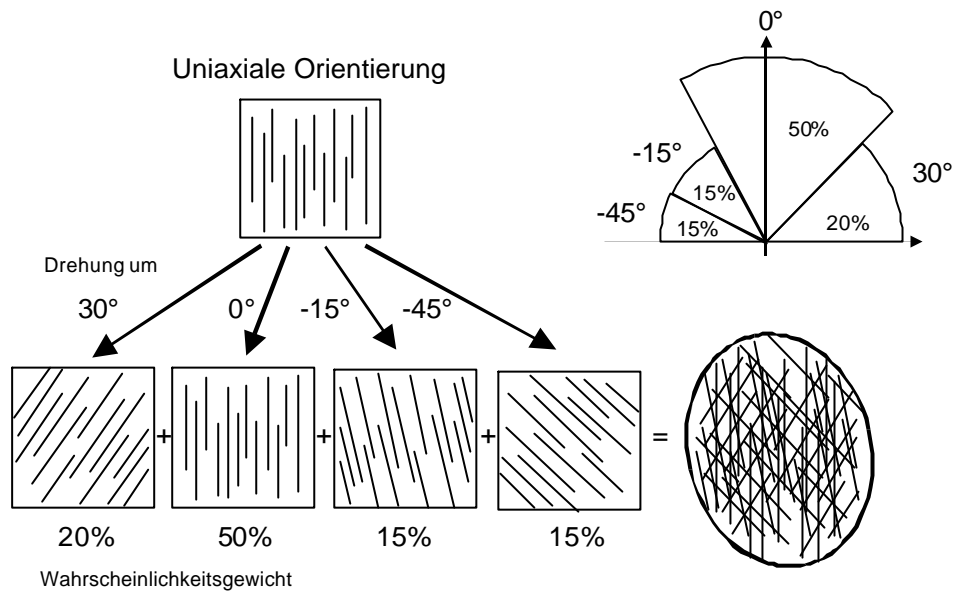


Abbildung 3.11: Zusammensetzung anisotroper Strukturen aus unidirektionalen Schichten unterschiedlicher Dicke. Das einfache Kombinationsprinzip ist unter dem Stichwort „Winkelklassen“ bekannt.

Durch additive Kombination der elastischen Koeffizientenmatrizen zu den unterschiedlichen Orientierungen unter Berücksichtigung des jeweiligen Wahrscheinlichkeitsgewichts folgen dann die elastischen Kennwerte für den Verbund.

$$C_{ij}^{gesamt} = \sum_{i=1}^n \mathbf{y}(\mathbf{a}_i) C_{ij}(\mathbf{a}_i) \quad \text{mit} \quad \sum_{i=1}^n \mathbf{y}(\mathbf{a}_i) = 1 \quad (3.33)$$

Insbesondere reduzieren sich für isotrope Lamellenorientierung („Orientation Averaging“) die unabhängigen Größen auf zwei, die durch die Invarianten U_1 und U_5 ausgedrückt werden können. Es handelt sich dann um ein „quasi-isotropes“ System. Für die mechanischen Moduli ergibt sich:

$$\bar{G} = U_5, \quad \bar{E} = 4 \frac{U_5}{U_1} (U_1 - U_5) \quad \text{und} \quad \bar{n} = \frac{U_1 - 2U_5}{U_1} \quad (3.34a)$$

\bar{G} ist der Schubmodul des Sphärolithen, \bar{E} sein Elastizitätsmodul und \bar{n} die Poissonzahl.

Obwohl das Modell und die Mittelung nur für zwei Dimensionen gilt und ausgeführt wurde, lassen sich die Resultate nach Kardos und Rasoni [15] auf drei Dimensionen übertragen.

3.4 Größere Deformation der amorphen Zellen

Eine Reihe von Arbeiten beschäftigt sich mit der Simulation größerer Deformationen in amorphen Polymeren [64, 65, 66]. Dabei werden intramolekulare Konformationsänderungen beobachtet, die auch experimentell gefunden wurden. Abbildung 3.12 stellt schematisch ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines Zugversuchs an einem thermoplastischen Polymermaterial dar. In der Abbildung sind drei Bereiche gekennzeichnet. Der erste, für Deformationen kleiner 1%, ist der klassische Hooke'sche Bereich. Hier gelten die in Abschnitt 4.1 dargestellten linearen Beziehungen zwischen Spannung und Dehnung. Die Dehnung ist reversibel. Im zweiten, nicht-Hooke'schen Bereich bis zum Streckpunkt „S“, ist die Verformung des Polymers zwar noch reversibel, gehorcht aber nicht mehr dem Boltzmannschen Superpositionsprinzip. Der Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung ist nicht mehr linear. Überschreitet die Dehnung den Streckpunkt wird die Verformung teilweise irreversibel.

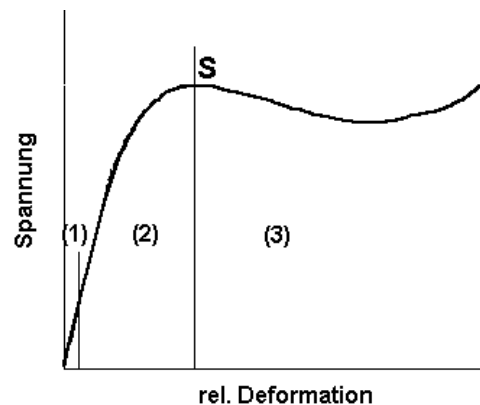


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens eines thermoplastischen Polymeren während eines Zugversuchs. (1) Hooke'scher Bereich, (2) nicht Hooke'scher Bereich, Verformung reversibel, (3) teilweise nicht reversible Verformung. S: Streckpunkt.

Die Simulation größerer Deformationen wird in dieser Arbeit mit der statischen Methode durchgeführt und der Verlauf der potentiellen Energie U_{pot} über der Deformation modelliert. Abbildung 3.13

zeigt den Verlauf von U_{pot} während Dehnung exemplarisch für ein amorphes Polyethersulfon (kleine Zelle). Zwischen den undeformierten Zustand „A“ und dem Zustand „B“ sind keine intramolekularen Konformationsänderungen beobachtet worden. Intramolekulare Konformationsänderungen treten zwischen Zustand „B“ und Zustand „C“ auf. Zustand „B“ wird im weiteren als „aktivierter Zustand“, Zustand „C“ als „relaxierter Zustand“ bezeichnet. Nur im Bereich zwischen „A“ und „B“ können die elastischen Konstanten durch Ableitung aus der U_{pot} - e -Kurve gewonnen werden.

Um das Verhalten der Modellzellen bei größeren Deformationen auf molekularer Ebene genauer zu charakterisieren, wurden zwei Vorgehensweisen angewandt. Zum einen wurden die Konformationsänderungen der Molekülketten registriert, zum anderen die Verteilung des sogenannten Voronoi Volumens. Beides wird in den folgenden Abschnitten erläutert. Zunächst soll jedoch dargelegt werden, dass aus dem Verlauf der potentiellen Energie bei größeren Deformationen nicht mehr vom Verhalten der Modellzelle auf das Verhalten des makroskopischen Polymers geschlossen werden kann, wie es für Deformationen im elastischen Hooke'schen Bereich möglich ist.

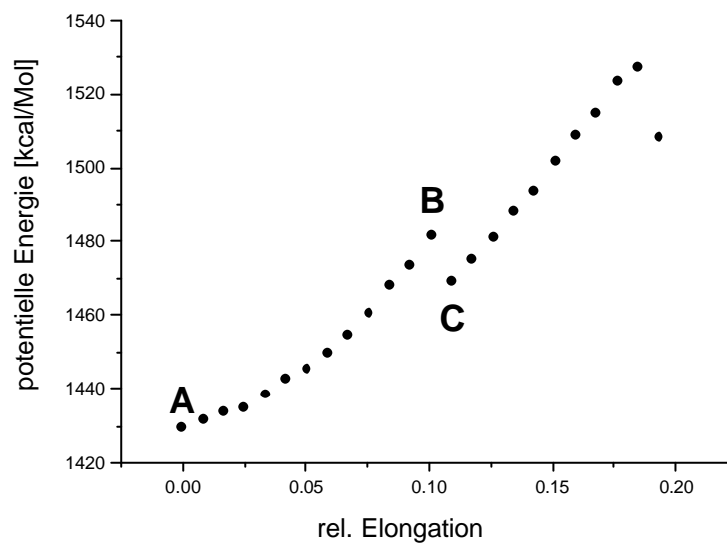


Abbildung 3.13: Exemplarische Darstellung der Änderung der potentiellen Energie bei größeren Deformationen an einer amorphen Zelle Polyethersulfons (Kantenlänge $l = 23,8\text{\AA}$, eine Molekülkette zu zwanzig Monomeren), während Dehnung. „A“: undeformierter Zustand, „B“: aktivierter Zustand, „C“: relaxierter Zustand. Bei einem gewissen Grad der Dehnung gelingt es dem System, neue energetisch günstigere Bereiche der Energielandschaft zu erschließen.

3.4.1 Konformationsänderungen

Das Verhalten der Modellzellen bei größeren Deformationen im reversiblen, nicht-Hooke'schen Bereich wurde mit der statischen Methode simuliert. Es wurden ausschliesslich Modellzellen

amorphen Polyethersulfons untersucht. Abweichungen vom elastischen Verhalten sollten Einfluss auf den Verlauf der potentiellen Energie in Abhängigkeit von der Deformation haben. Wie in Abbildung 3.13 dargestellt, gelingt es dem System, bei einem gewissen Grad der Dehnung, eine neue, energetisch günstigere Konfiguration anzunehmen.

Eine Frage, die in diesem Zusammenhang geklärt werden konnte, ist, ob mit diesem Vorgang intramolekulare Konformationsänderungen verbunden sind, bzw. ob intramolekulare Konformationsänderungen schon bei kleineren Deformationen eine Rolle spielen. Darüber hinaus wurde untersucht, ob die Änderungen in den Konfigurationen lokaler Natur sind, oder ob das ganze Modellsystem davon betroffen ist.

Simulationen, die diese Punkte klären sollten, wurden an zwei Ensembles amorphen Polyethersulfons durchgeführt. Die Ensemble unterschieden sich in der Zellgröße und dem Zellinhalt. Das eine bestand aus fünf Zellen mit jeweils einer Molekülkette zu zwanzig Monomeren ($l_{medium} = 23,8\text{\AA}$), das andere aus fünf Zellen zu jeweils fünf Molekülketten zu zwanzig Monomeren ($l_{large} = 30,4\text{\AA}$). Entlang der Polyethersulfonkette wurden virtuelle Torsionswinkel konstruiert, indem aufeinanderfolgende S- und O-Atome als virtuelle Bindungen aufgefaßt wurden (Abbildung 3.14). Aufgrund des Benzolrings sind die rot eingezeichneten virtuellen Bindungen relativ steif, sodass dieses Vorgehen gerechtfertigt ist. Drei benachbarte virtuelle Bindungen bildeten einen Torsionswinkel, dessen Zustand im aktivierten und relaxierten Zustand verglichen wurde.

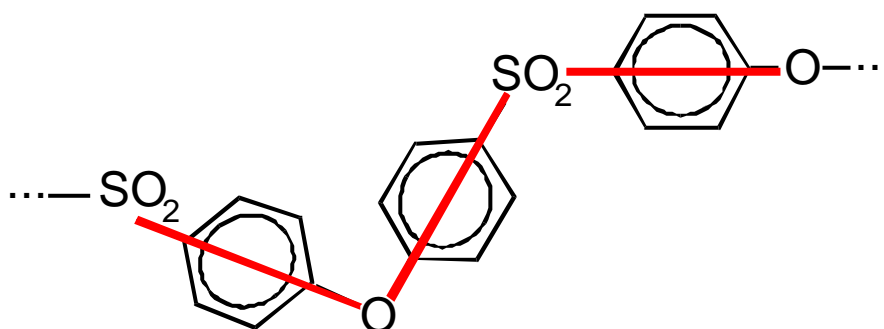


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der Konstruktion virtueller Bindungen. Die rote Linie stellt die drei Vektoren eines virtuellen Torsionswinkel dar.

An beiden Ensembles wurde Dehnung und Scherung mit der statischen Methode simuliert. Die virtuellen Torsionswinkel wurden zu jedem Deformationsschritt ausgelesen und deren Änderung durch Vergleich mit dem vorangegangenen Deformationsschritt berechnet. Um dies zu bewerkstelli-

gen wurde ein entsprechendes Computerprogramm geschrieben. Die damit erzielten Resultate für Polyethersulfon sind im Ergebnisteil dargestellt.

3.4.2 Freies Volumen und Voronoi Parkettierung

Intramolekulare Konformationsänderungen sind möglich, wenn das entsprechende Segment der Molekülkette, in diesem Fall der in Abbildung 3.14 dargestellte virtuelle Torsionswinkel, Platz zu einer Umlagerung hat [67]. Der Platz läßt sich als spezifisches Volumen v , d.h. das Volumen V_s das einem Segment zur Verfügung steht ausdrücken. Für das mittlere spezifische Volumen \bar{v} folgt

$$\bar{v} = \frac{V}{N} . \quad (3.35)$$

V ist das Gesamtvolumen, N ist die Anzahl der Segmente in diesem Volumen. Ein Segment kann beispielsweise eine Monomereinheit sein.

Nach Ferry setzt sich das spezifische Volumen des einzelnen Segments s aus zwei Anteilen zusammen, demjenigen, der durch die Atome des Segments eingenommen wird, und dem freien Volumen [67]. Das spezifische Volumen v läßt sich demnach schreiben zu

$$v = v_f + v_0 . \quad (3.36)$$

v_0 ist das spezifische Volumen, dass durch die Atome ausgefüllt wird, v_f ist das spezifische freie Volumen.

Nach Doolittle [68] ist das freie Volumen direkt mit der molekularen Mobilität verknüpft. Ausgedrückt mit der Viskosität, die reziprok zur molekularen Mobilität ist, leitete er ab:

$$\ln \mathbf{h} = \ln A + B \frac{v - v_f}{v_f} . \quad (3.37)$$

\mathbf{h} ist die Viskosität, A und B sind empirische Konstanten, die vom jeweiligen Polymer abhängig sind.

Gleichung 3.37 besagt, dass ein exponentieller Zusammenhang zwischen freiem Volumen und Viskosität, bzw. molekularer Mobilität besteht. Je mehr freies Volumen einem Segment zur Verfügung steht, desto höher die molekulare Mobilität und die Möglichkeit für lokale Konformationsänderungen.

Die Analyse des freien Volumens ist daher eine weitere Möglichkeit, das Verhalten der Modelle im reversiblen nicht-Hooke'schen Bereich zu charakterisieren. Der Volumenanteil v_0 bleibt bei den durchgeführten Simulationen konstant, sodass die Änderungen Δv des gesamten spezifischen Volumens gleich den Änderungen Δv_f des freien Volumens sind.

In der Simulation wurde nicht das freie Volumen berechnet, sondern das spezifische Volumen der Segmente. Da Änderungen des spezifischen Volumens einzelner Segmente ausschließlich von Änderung ihres freien Volumens resultieren, wurde auf die explizite Berücksichtigung des Volumenanteils v_0 verzichtet. Die Bestimmung von v_0 aus der Simulation ist darüber hinaus nicht ganz einfach und in gewissem Maße willkürlich, da eine Annahme bzw. Festlegung über den van-der-Waals Radius der Atome bzw. Molekülgruppen getroffen werden muss.

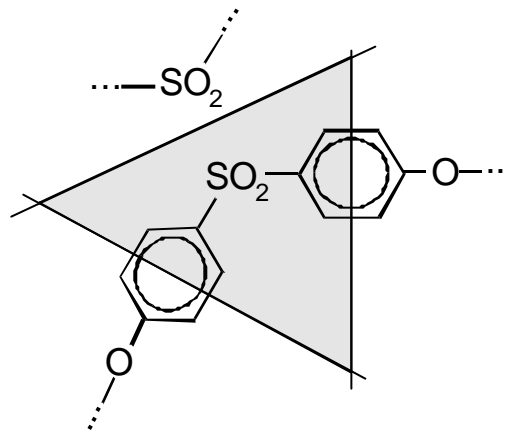


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der Voronoi-Parkettierung am Beispiel von Polyethersulfon.

Die Segmente wurden wie in Abbildung 3.15 dargestellt gewählt. S- und O-Atome im Rückgrat der einzelnen Molekülketten als Zentren gewählt und Begrenzungsebenen durch Mittelsenkrechten auf den Verbindungsstrecken zu benachbarten Zentren konstruiert wurden. Die Vorgehensweise entspricht der Konstruktion der Wigner-Seitz Einheitszelle im Kristall und wird als Voronoi Parkettierung bezeichnet [70]. Auf diese Weise lassen sich Elementarvolumen (Voronoi-Polyeder) in Form von Polyedern um die einzelnen Atome oder Segmente der Zelle bilden.

Mit einem für diese Arbeit geschriebenen Computerprogramm läßt sich dann die Häufigkeitsverteilung der Volumina für jeden Deformationsschritt ermitteln. Wie erwähnt stellt dies nur ein indirektes Maß für das freie Volumen v_f dar, da die van-der-Waals Radien der Atome nicht berücksichtigt

werden. Die Voronoi Parkettierung wurde in der Vergangenheit häufig anstelle einer direkten Bestimmung der freien Volumen Verteilung benutzt [71, 72].

Geht man von einer statistischen Verteilung des freien Volumens der einzelnen Segmente aus, lässt sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung durch eine Gauss-Kurve beschreiben [69]

$$P(v_f) = \frac{1}{v_f} \exp \left[-\frac{v_f^2}{\bar{v}_f^2} \right]. \quad (3.38)$$

\bar{v}_f ist das mittlere freie Volumen pro Segment.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, wie sich die Verteilung des Volumens des Voronoi-Polyeder Volumens von undeformiertem über aktiviertem zu relaxiertem Zustand ändert. Die Ergebnisse zusammen mit denen der intramolekularen Konformationsänderungen geben Einblick in das Verhalten der amorphen Modellzellen bei größeren Deformationen.

4 EXPERIMENTELLE CHARAKTERISIERUNG

Für die Simulationen und die experimentellen Untersuchungen wurde ein im Glaszustand vollständig amorphes und ein teilkristallines Polymeres ausgewählt. An beiden wurden kalorimetrische und mechanische Messungen durchgeführt. Mit Weitwinkelröntgenstreuung wurde für das teilkristalline Polymer der Kristallinitätsgrad und der Anteil unterschiedlicher Kristallmodifikationen bestimmt. Für amorphe und Kristallmodellzellen diente der Vergleich der Röntgenstreudaten mit berechneten Streukurven als Strukturtest für die Güte der Modellzellen. Nachfolgend werden beide Polymere kurz charakterisiert und die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen und ihre Ergebnisse dargestellt.

4.1 Polyethersulfon

4.1.1 Allgemeine Eigenschaften

Polyethersulfon (PES) ist ein Hochleistungskunststoff aus der Klasse der Polyarylether. Er erstarrt vollständig amorph und zeichnet sich durch chemische Beständigkeit, geringe Gleichstromleitfähigkeit, hohe mechanische Belastbarkeit, temperaturbeständige elastische Eigenschaften, hohe Glasübergangstemperatur und starke dielektrische Eigenschaften aufgrund hohen Dipolmoments aus [73]. Polyethersulfon war Gegenstand früherer Arbeiten, die unter anderem die Flexibilität der Moleküle im Festkörper zum Gegenstand hatten [74].

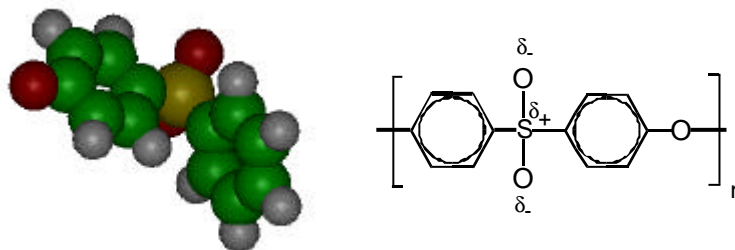


Abbildung 4.1: Monomereinheit des Polyethersulfons. Eingezeichnet sind die Partialladungen, die für ein hohes Dipolmoment senkrecht zur Kettenrichtung verantwortlich sind. Im Kalottenmodell wurden die offenen Bindungen am Ring mit einem H-Atom abgeschlossen.

Da sowohl die Benzolringe als auch die SO_2 Gruppen, die ein hohes Dipolmoment aufweisen, relativ starr sind, sind Rotationen um S-O-Verbindungslinien entlang der Hauptkette der dominanten Bewegungsmechanismus [75]. Diese Verbindungslinien bezeichnet man häufig als virtuelle Bindungen.

Aufgrund der Größe der Ringe sollte keine sterische Behinderung zwischen benachbarten virtuellen Bindungen (siehe Abbildung 3.14) auftreten und man erwartet eine hohe Flexibilität des Kettenrückgrats. Rheologische Experimente zeigten ein breites Spektrum an Relaxationsprozessen unterhalb der Glas temperatur, einige sogar 300K unterhalb der Glasübergangstemperatur [74]. Da es sich um ein lineares Polymer handelt, ist hohe Flexibilität der Hauptkette die wahrscheinlichste Erklärung für diese Relaxationsprozesse. Quantenmechanische und atomistische Berechnungen der Rotationspotentiale belegten diesen Sachverhalt.

4.1.2 Kalorimetrische Messungen

Aus kalorimetrische Messungen mittels DSC wurde die Glasübergangstemperatur T_G des amorphen Polyethersulfons bestimmt. Die Messungen wurden mit einem Differential-Kalorimeter (DSC7) der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Eine Probe mit Masse $m = 6,8\text{mg} \pm 0,1\text{mg}$ wurde mit einer Heizrate von 20 K min^{-1} unter Stickstoffatmosphäre untersucht. Die Glasübergangstemperatur wurde aus dem Wendepunkt des Wärmestromverlaufs zu $T_G = 502\text{K} \pm 2\text{K}$ bestimmt. Alle Simulationen sowie alle mechanischen Messungen wurden dementsprechend bei tieferen Temperaturen, d.h. im Glaszustand, durchgeführt [45].

4.1.3 Röntgenweitwinkelstreuung

Der Vergleich von experimentellen Daten aus Röntgenstreuexperimenten mit dem theoretisch berechneten Intensitätsverlauf über dem Streuwinkel dient zur Beurteilung der Güte der generierten Modellzellen. Die Debye Gleichung 2.20, mit der der Intensitätsverlauf aus der amorphen Modellzelle berechnet wird, wird in der Simulation in Abhängigkeit des Braggwinkels Θ bzw. des Wellenvektorübertrags $|\Delta\vec{k}|$ ausgewertet. Der Intensitätsverlauf aus Summen über Paarabständen \vec{r}_{ij} wird mit experimentellen Daten verglichen. Das Annealing der Modellzellen wird so lange fortgesetzt, bis hier Übereinstimmung vorliegt.

Eine Probe Polyethersulfon wurde mit einem Siemens D500 Diffraktometer in $\Theta/2\Theta$ Geometrie untersucht. Abbildung 4.2 zeigt den Verlauf der Intensität über dem doppelten Braggwinkel. Die

dargestellte Kurve wurde aus den Meßwerten mittels Lorentz- und Polarisationskorrektur berechnet. Dies geschah durch Multiplikation der ursprünglichen Daten mit LP , wobei

$$LP = \frac{1 + \cos^2[2\Theta]}{\sin^2[\Theta]\cos\Theta}. \quad (4.1)$$

Abbildung 4.2 zeigt den Vergleich von simuliertem Intensitätsverlauf zu den experimentellen Daten. Der theoretische Verlauf wurde aus den fünf Zellen des jeweiligen Ensembles berechnet und ist hier für das Ensemble der kleinen Zellen dargestellt. Es wurde über die fünf Modellzellen gemittelt. Die Abweichung der simulierten Kurve zu kleinen Winkeln hin ist darauf zurückzuführen, dass die Modellzellen zu klein sind, um in diesem Winkelbereich das richtige Ergebnis zu liefern.

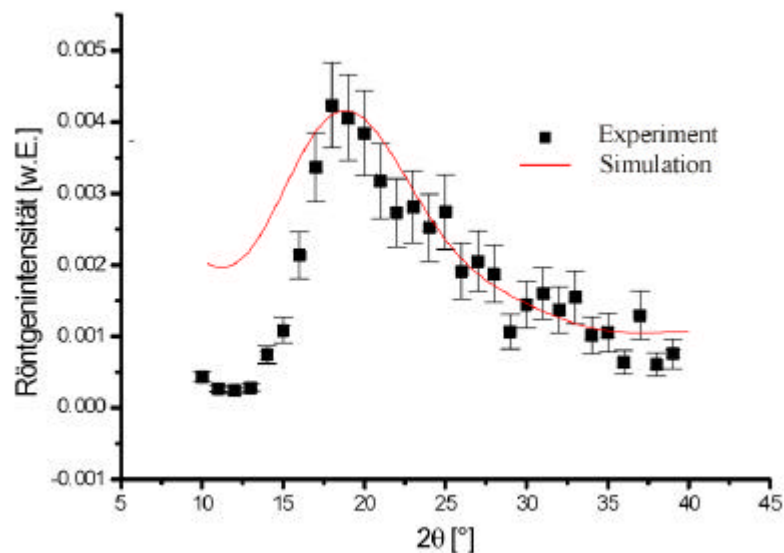


Abbildung 4.2: Vergleich experimenteller und theoretisch berechneter Streudaten für amorphes Polyethersulfon, hier exemplarisch für das Ensemble der kleinen Modellzellen dargestellt.

4.1.4 Ultraschallreflexionsverfahren

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurde ein Ultraschallreflexionsverfahren herangezogen [59, 76]. Das Meßprinzip ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Eine Probe der zu untersuchenden Substanz wird als dünner Film auf einen Quarz aufgebracht. Über einen Ultraschallwandler wird ein von einem Funktionsgenerator erzeugtes und verstärktes Ultraschallsignal in den Quarz übertragen. Die Ultraschallwelle propagiert durch den Quarz und wird im 180° Winkel an der Grenzschicht Quarz-Probe teilweise reflektiert. Eine weitere Reflektion findet an der Probenoberseite (Grenzschicht Probe-Luft) statt, die das Signal der ersten Reflektion (Quarz-Probe) überlagert. Das

reflektierte Signal ist mit der komplexen akustischen Impedanz und dem entsprechenden Modul verknüpft.

Die Präparation der Meßzelle – in diesem Fall ein Quarzstab, auf den ein flüssiger Film der Proben substanz aufgebracht wird – gestaltete sich als schwierig, da aufgrund der hohen Glas-temperatur nicht aus der Schmelze heraus gearbeitet werden konnte. Bei Temperaturen über 400K verlieren die Ultraschallwandler, die als Sender und Detektoren der Signale dienen, ihre Haftung an den Quarz. Sowohl ein Temperieren der Meßkammer als auch Aufbringen der heißen Schmelze bei Raumtemperatur (Wärmeleitung im Quarz, Blasenbildung durch Lufteinschlüsse an der Grenzschicht Probe-Quarz) kamen daher nicht in Frage. Die Probenpräparation erfolgt deshalb aus der Lösung. Durch Zusatz eines polaren Lösungsmittel (Dichlormethan) wurde das Polyethersulfon als Film aufgebracht. Auf diese Weise konnte nach Abdampfen des Lösungsmittels eine Schicht von $100\text{nm} \pm 5\text{nm}$ Dicke und guter mechanischer Ankopplung an den Quarz erzeugt werden.

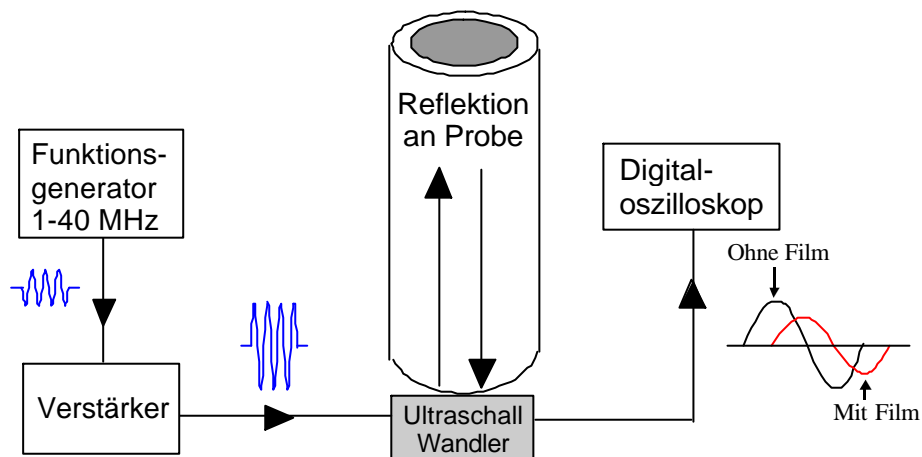


Abbildung 4.3: Meßprinzip des Ultraschallverfahrens mit 180° Reflektionswinkel [59]. Ein Funktionsgenerator erzeugt einen Puls, der über einen Wandler in den Quarz propagiert. Nach Reflektion an der Probe wird das Signal vom Wandler aufgezeichnet und an ein Oszilloskop ausgegeben. Relevant ist der Vergleich der Amplituden mit und ohne Film und deren Phasenverschiebung.

Bei dem verwendeten Verfahren [59] wird ein Ultraschallsignal bestehend aus einer longitudinalen und einer transversalen Komponente erzeugt, die im Empfangssignal getrennt voneinander aufgelöst werden können und auch unterschiedliches Reflektionsverhalten an den Grenzschichten aufweisen. Aus den beiden Komponenten können des Empfangssignals können mit einer Messung Longitudinalwellen- und Schubmodul bestimmt werden. Die mit den Moduli verknüpfte akustische Impedanz

für Longitudinal- und Transversalwellen lässt sich aus dem Amplitudenverhältnis bei Reflektion mit und ohne Probe bestimmen.

Da Polymere viskoelastisch sind, ist die akustische Impedanz eine komplexe Größe.

$$Z_{probe}^* = Z_{probe}' + iZ_{probe}'' = |Z_{probe}^*| \exp[ij]. \quad (4.2)$$

mit Z_{probe}^* als komplexe akustische Impedanz, Z_{probe}' als deren Realteil, Z_{probe}'' als Imaginärteil. j ist der Winkel der Phasenverschiebung zwischen Signal ohne und mit Polymerfilm (siehe Abbildung 4.3). Die Gleichung 4.2 gilt sowohl für transversale als auch für longitudinale Wellen.

Da die Messung im Glaszustand erfolgte, dominiert der Speicheranteil (Realteil) des Moduls. Bei der Auswertung der Messung genügt es, die Realteile der komplexen akustischen Impedanz und des Moduls zu berücksichtigen. Für longitudinale und transversale Wellen folgt der entsprechende Realteil der akustischen Impedanz Z aus dem Verhältnis r von Amplitude der Reflektion an der Probe zur Amplitude der Reflektion an Luft.

$$Z_{probe}' = Z_{quarz} \times \frac{1-r^2}{1+r^2}, \quad r = \frac{A_{quarz-probe}}{A_{quarz-luft}}. \quad (4.3)$$

Z_{quarz} die des Quarzes. $A_{quarz-probe}$ ist die gemessene Amplitude des reflektierten Signals mit Probenfilm, $A_{quarz-luft}$ die gemessene Amplitude ohne Probenfilm. Daraus wird das Amplitudenverhältnis r berechnet.

Der Quarz bestand aus F7 Glas der Firma Schott mit einer transversalen Impedanz von $Z_{quarz,trans} = 0,89 \cdot 10^6 \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und einer longitudinalen von $Z_{quarz,long} = 1,5 \cdot 10^6 \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Auf diese Weise lässt sich eine Impedanz für den longitudinalen und den transversalen Anteil ermitteln. Der Realteil von longitudinalem und transversalem Modul folgt zu

$$G = \frac{(Z_{probe,trans}')^2}{r}, \quad L = \frac{(Z_{probe,long}')^2}{r}. \quad (4.4)$$

$Z_{probe,trans}'$ ist der Realteil der transversalen akustischen Impedanz, $Z_{probe,long}'$ der Realteil der longitudinalen akustischen Impedanz. r ist die Dichte des Polymers, die für Polyethersulfon $r = 1,37 \text{ g cm}^{-3}$ betrug. Mit der Impedanz $Z_{probe,trans}$ des transversalen Anteils folgt aus Gleichung

4.4 der Schubmodul G , mit der Impedanz $Z_{probe, long}$ des longitudinalen Anteils der Longitudinalwellenmodul L .

Die Messung wurde bei Raumtemperatur ($T = 25^\circ\text{C}$) und einer Frequenz von $n_{trans} = 5\text{MHz}$ für Transversalwellen und $n_{long} = 8\text{MHz}$ für Longitudinalwellen ausgeführt. Auswerten der Meßdaten liefert einen Longitudinalwellenmodul $L = 5,4\text{GPa} \pm 5\%$ und einem Schubmodul $G = 0,9\text{GPa} \pm 5\%$. Aus diesen beiden Größen lassen sich für amorphe Stoffe alle weiteren nach Tabelle 3.1 bestimmen. Die abschließende Tabelle 4.1 faßt die experimentell ermittelten Größen für Polyethersulfon nochmals zusammen.

	Experiment
Glastemperatur T_G ($^\circ\text{K}$)	502 ± 2
Elastizitätsmodul E (GPa)	$2,5 \pm 15\%$
Schubmodul G (GPa)	$0,9 \pm 5\%$
Kompr.-modul K (GPa)	$3,8 \pm 5\%$
Poisson-Zahl n	$0,39 \pm 10\%$
Lamé Konstante I (GPa)	$3,2 \pm 5\%$

Tabelle 4.1: Experimentelle Werte für amorphes Polyethersulfon. Alle mechanischen Eigenschaften wurden bei Raumtemperatur gemessen.

Die Glasübergangstemperatur des vollständig amorph erstarrenden Stoffes liegt mit $T_G = 502\text{K} \pm 2\text{K}$ vergleichsweise hoch. Der Polymerfilm zur Untersuchung mit dem Ultraschallreflexionsverfahren musste daher aus der verdünnten Lösung gewonnen werden, was sich schwieriger gestaltete, als die Messung an einem aus der Schmelze gebildeten Film. Um die Richtigkeit der gemessenen mechanischen Moduli sicherzustellen, wurden zusätzlich Messungen für den Schubmodul G mit einem Torsionspendel durchgeführt. Die Resultate der beiden experimentellen Methoden zeigen gute Übereinstimmung.

4.2 Polypropylen

4.2.1 Allgemeine Eigenschaften

Als teilkristallines Polymeres wurde isotaktisches Polypropylen untersucht. Es besitzt eine einfache Monomereinheit mit einer kleinen Seitengruppe ($-\text{CH}_3$). Polypropylen ist eine unpolare Substanz, die dielektrischen Eigenschaften sind nahezu frequenzunabhängig. Abhängig von der Regelmäßigkeit in der Anordnung der Seitengruppe ergeben sich unterschiedliche Morphologien für den Polypropylen-Festkörper. Sind die Seitengruppen immer nach der gleichen Seite bezüglich der Ebene, die vom Kettenrückgrat gebildet wird, angeordnet, spricht man von isotaktischem Polypropylen. Es kristallisiert als 3/1 Helix. Sind sie abwechselnd nach der einen und der anderen Seite angeordnet, handelt es sich um syndiotaktisches Polypropylen, das als 2/1 Helix kristallisiert. Statistische, d.h. zufällige Anordnung der Seitengruppen, ist das Merkmal für ataktisches Polypropylen. Es erstarrt vollständig amorph.

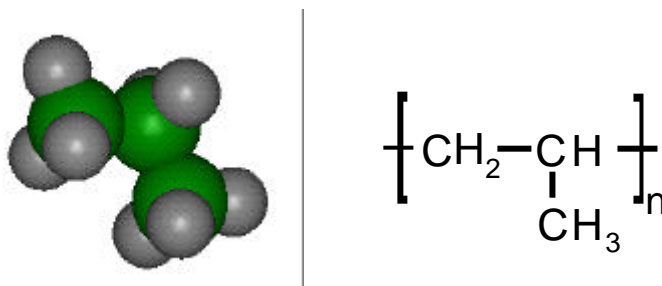


Abbildung 4.4: Monomereinheit des Polypropylen. Die offenen Bindungen wurden im Kalottenmodell mit Wasserstoff abgeschlossen.

Die Simulation der mechanischen Eigenschaften von ataktischen Polypropylen waren Gegenstand einer früheren Arbeit [77]. Im folgenden wird isotaktisches Polypropylen (im Experiment: Novolen® 1000, BASF) untersucht. Es hat einen Schmelzpunkt von $T_m = 160\text{-}165^\circ\text{C}$, so daß es bei Raumtemperatur um mehrere Größenordnungen höhere mechanische Moduli besitzt, als ataktisches Polypropylen, das keinen Kristallanteil besitzt dessen Glasübergangstemperatur bei $T_g = -10^\circ\text{C}$ liegt.

Die Aufklärung der Struktur waren Gegenstand verschiedener Arbeiten [78, 79]. Die im folgenden aufgeführten Zellparameter entstammen diesen Publikationen. Isotaktisches Polypropylen kann je nach Präparationsbedingungen in drei unterschiedlichen Modifikationen kristallisieren. Während die Moleküle in jedem Fall eine 3/1 Helixstruktur ausbilden, unterscheiden sich die Modifikationen in der Gestalt der Elementarzelle voneinander. Die **a**-Modifikation besitzt eine monokline Elementarzelle

mit $a = 0,665\text{nm}$, $b = 2,096\text{nm}$, $c = 0,650\text{nm}$, $\mathbf{b} = 99,33^\circ$, $\mathbf{a} = \mathbf{g} = 90^\circ$. Unabhängig von Abkühlrate und -bedingungen tritt sie in isotaktischem Polypropylen immer auf. Selbst bei Kühlraten von 10^4 Kmin^{-1} liegt sie vor. Die hexagonale \mathbf{b} -Modifikation bildet sich in einem Temperaturbereich von $T = 100^\circ\text{-}130^\circ\text{C}$ bevorzugt. Die Elementarzelle ergibt sich zu $a = 1,274\text{nm}$, $c = 0,635\text{nm}$, $\mathbf{g} = 120^\circ$, $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 90^\circ$. Sphärolithe, die sich hauptsächlich aus \mathbf{b} -Phase zusammensetzen, können erzeugt werden, indem ein rascher Temperatursprung von oberhalb der Schmelztemperatur T_m in den relevanten Temperaturbereich vollzogen wird. \mathbf{b} -Phase tritt immer in Kombination mit \mathbf{a} -Phase auf. Die \mathbf{b} -Phase ist thermodynamisch weniger stabil als die \mathbf{a} -Phase und es tritt eine Umwandlung in letztere zu hohen Temperaturen hin auf. Die triklinen \mathbf{g} -Phase zeigt starke Ähnlichkeit zur \mathbf{a} -Phase und wächst auf dieser auf. Die exakte Gestalt der Kristallzelle ist umstritten, da es bislang nicht möglich war, stabile Strukturen der \mathbf{g} -Phase zu generieren [80]. Die \mathbf{g} -Phase tritt hauptsächlich in niedermolekularem isotaktischem Polypropylen oder bei Kristallisation unter erhöhtem Druck auf ($p > 200\text{bar}$). In Anlehnung an die \mathbf{a} -Phase wurden Zellparameter der Form $a = 0,654\text{nm}$, $b = 2,14\text{nm}$, $c = 0,650\text{nm}$, $\mathbf{a} = 89^\circ$, $\mathbf{b} = 99,6^\circ$, $\mathbf{g} = 99^\circ$ für die \mathbf{g} -Phase vorgeschlagen.

4.2.2 Kalorimetrische Messungen

Zur Bestimmung der Schmelztemperatur der kristallinen Überstruktur des teilkristallinen isotaktischen Polypropylens und der Glasübergangstemperatur der amorphen Bereiche wurde an einer Probe der Substanz eine kalorimetrische Messung mit dem DSC7 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Eine Probe wurde mit einer Heizrate von 20 K min^{-1} aufgeheizt und die Differenz der spezifischen Wärmekapazität mit einer Leermessung aufgenommen. Abbildung 4.5 zeigt den Verlauf des Wärmestroms über der Temperatur. Daraus wurde die Schmelztemperatur zu $T_m = 160^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ bestimmt. Das Maximum bei dieser Temperatur ist durch die Enthalpiezunahme beim Aufschmelzen der kristallinen Bereiche bedingt. Das verbreiterte Maximum, das ansatzweise eine kleine Vorstufe zeigt, deutet darauf hin, dass dem eigentlichen Aufschmelzen der Kristallstruktur ein weiterer Prozeß vorgelagert ist. Dabei handelt es sich möglicherweise um die Phasenumwandlung von \mathbf{b} - nach \mathbf{a} -Modifikation oberhalb $T = 130^\circ\text{C}$.

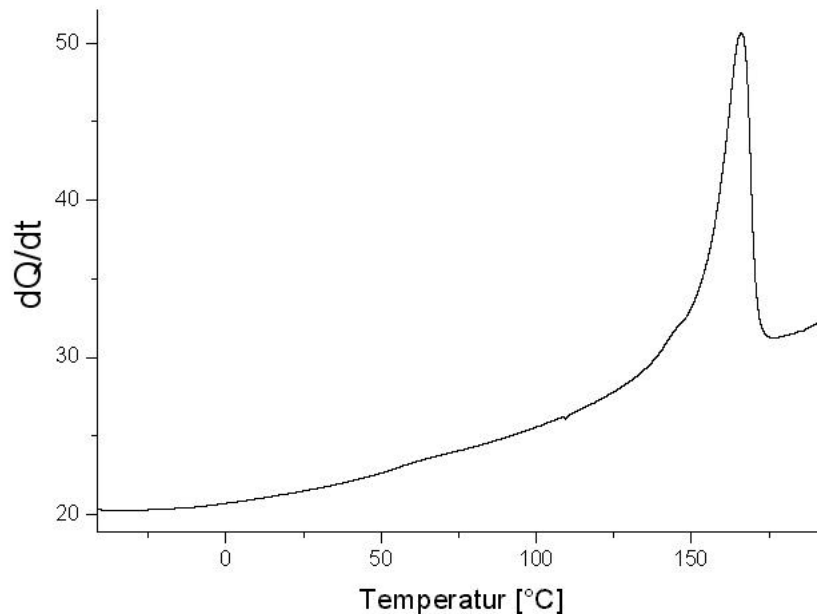


Abbildung 4.5: Die Kalorimetrische Messung von isotaktischem Polypropylen zeigt ein verbreitertes Maximum bei $T_m = 160^\circ\text{C}$ und eine Glasstufe im Bereich von $T = 50^\circ\text{C}$ – 60°C .

Eine Glasstufe deutet sich im Bereich von $T_g = 50^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ an. Allerdings ist diese nicht stark ausgeprägt und eignet sich nicht zur genauen Bestimmung der Glasübergangstemperatur der amorphen Phase des teilkristallinen Polypropylens. Die Glasübergangstemperatur wird daher zusammen mit den mechanischen Eigenschaften aus dynamisch mechanischen Experimenten bestimmt.

4.2.3 Röntgenweitwinkelstreuung

Röntgenstreuexperimente wurden durchgeführt, um den Kristallinitätsgrad der Probe zu bestimmen. Dies geschieht durch Vergleich der integralen Intensität von kristallinen Reflexen zur gesamten integralen Intensität. Auch der Anteil einzelner Modifikationen des Polypropylens an der kristallinen Phase wurde aus den Röntgendaten bestimmt. Diese Größen gehen in die mikromechanischen Modelle ein, aus denen die teilkristallinen Modulwerte bestimmt werden. Weiterhin dient der Vergleich der experimentellen Streukurve mit der aus den Kristallzellen berechneten als Kriterium für die Güte der Modellstrukturen.

Abbildung 4.6 zeigt neben der Streukurve des teilkristallinen Polypropylens auch eine Anpassung für den amorphen Untergrund. Dieser wurde mit einer Polynomfunktion extrapoliert, wobei nur die Bereiche berücksichtigt wurden, die nicht unter einen kristallinen Reflex fielen.

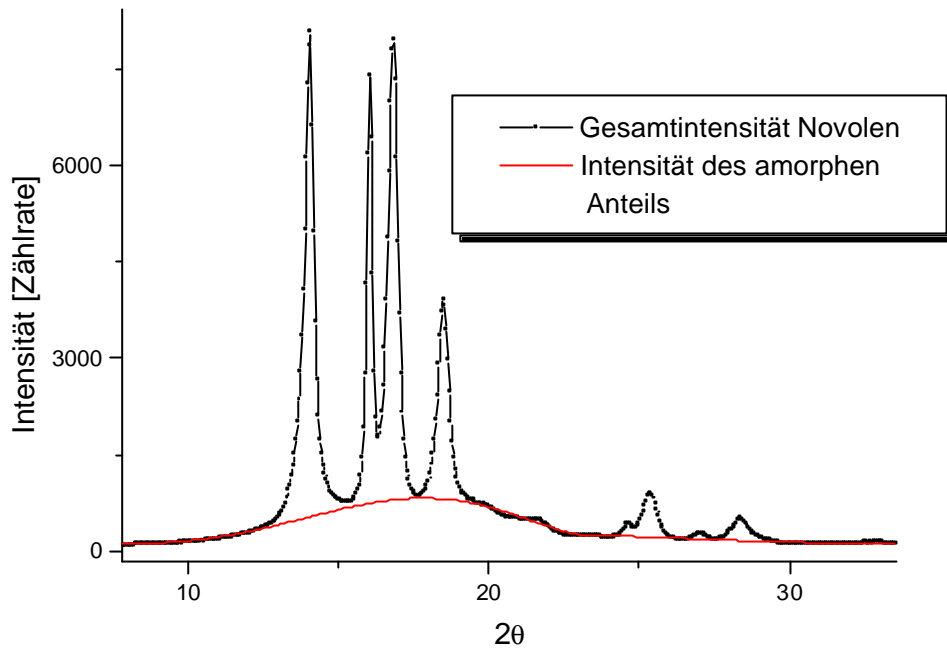


Abbildung 4.6: Röntgenspektrum einer teilkristallinen Probe isotaktischen Polypropylen.

Integriert man die gesamte Fläche des Streudiagramms und die Fläche des amorphen Untergrunds, die durch die polynomiale Anpassung gegeben ist, und bildet das Verhältnis beider, ergibt sich der Kristallinitätsgrad zu $\Phi_c = 0,54 \pm 0,02$. Dabei wurde angenommen, daß amorphe Streuintensitäten zu kristallinen Streuintensitäten im gleichen Verhältnis zueinander stehen, wie amorpher zu kristalliner Anteil in der Probe.

Analog wurde das Verhältnis der einzelnen Kristallmodifikationen berechnet. Im Streudiagramm finden sich sowohl typische Reflexe der **a** - als auch von **b** -Phase. Turner Jones *et al* schlugen eine Methode zur Bestimmung des Verhältnisses der Phasen zueinander vor, indem die Flächensumme der ersten drei **a** Reflexe zu der Flächensumme des **b** Reflexes in Relation gesetzt wird (siehe Abbildung 4.7) [79]. Die Anpassung erbrachte ein Verhältnis 3:1 von **a** - zu **b** -Modifikation. Es wurden keine Anzeichen für **g** -Phase gefunden.

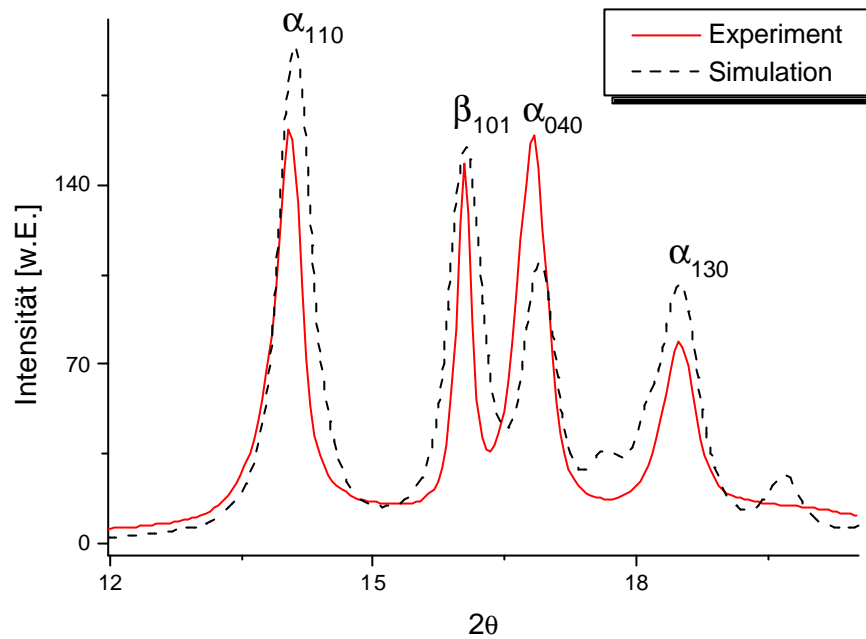


Abbildung 4.7: Anpassung des experimentellen Röntgenspektrums mit simulierten Daten. Die Phasenzugehörigkeit der einzelnen Reflexe wurde kenntlich gemacht. Tiefgestellt finden sich die hkl Richtungen. Die Intensitätsverschiebung spricht für Vorzugsorientierung der Lamellen.

In Abbildung 4.7 ist weiterhin das simulierte Streudiagramm dargestellt. Dazu wurden zwei Spektren aus den Elementarzellen für **a** - und **b** -Modifikation berechnet und im Verhältnis 3:1 überlagert, und anschließend so skaliert, daß sie die gleiche Gesamtintensität, wie das experimentelle Streudiagramm aufwiesen. Die berechnete Intensitätsverteilung der drei **a** -Reflexen weicht von der experimentell gemessenen ab. Die Abweichungen in Abbildung 4.7 können auf die Art der Probenpräparation (Spritzguß) zurückgeführt werden, bei der eine Vorzugsorientierung aufgrund des Strömungsprofils zu erwarten ist. Auf diese Weise treten Abweichungen in der sphärischen Struktur der Kristallite und Vorzugsorientierungen der Lamellen auf, die für die Verschiebung der Intensitätsverhältnisse verantwortlich sind. Abbildung 4.7 spricht für eine solche Vorzugsorientierung in 040-Richtung.

4.2.4 Dynamisch-mechanische Analyse

Um mit den gleichen Proben arbeiten zu können, die für die Röntgenstrukturaufklärung verwendet wurden, wurden die mechanischen Eigenschaften teilkristallinen Polypropylens im dynamisch mechanischen Experiment, und nicht mit Ultraschallmessung, bestimmt. Der Schubmodul wurden mit einem ARES Rheometer der Firma Advanced Rheometrics Torsionsmessungen im entsprechenden Temperaturbereich bei einer Frequenz von $n = 1\text{ Hz}$ gemessen. Dabei wurde eine Probe Novolen tor-

diert und aus dem Antwortverhalten der elastische und der Verlustanteil des Schubmoduls – G' und G'' – bestimmt. Aus dem Kurvenverlauf läßt sich weiterhin die Glasübergangstemperatur T_g bestimmen.

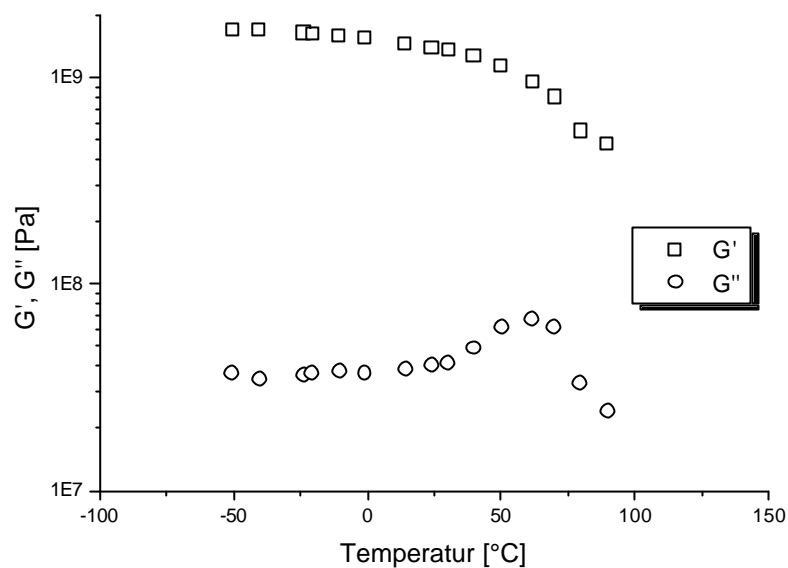


Abbildung 4.8: Mechanisch-dynamische Messungen an teilkristallinem isotaktischem Polypropylen zur Bestimmung des komplexen Schubmoduls G unterhalb der Schmelztemperatur und im Bereich der Glasübergangstemperatur.

Abbildung 4.8 zeigt das Ergebnis der dynamisch-mechanischen Analyse für Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur. Der Kurvenverlauf des Verlustanteils G'' zeigt ein Maximum bei $T_g = 65^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$, der Glasübergangstemperatur der amorphen Phase. Der Plateau-Wert des Speichermoduls im Glaszustand betrug $G' = 1,7\text{GPa} \pm 0,2\text{GPa}$.

Zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls E wurde eine dynamisch mechanische Analyse mit dem Extar 4700 der Firma Seiko bei einer Frequenz von $\omega = 1\text{Hz}$ über den gleichen Temperaturbereich durchgeführt. Daraus ergibt sich der Elastizitätsmodul im Glaszustand zu $E' = 5,0\text{GPa} \pm 0,5\text{GPa}$. Die Glasübergangstemperatur war aus der Messung nicht eindeutig zu bestimmen.

Diese Modulwerte können nun mit den Ergebnissen aus den mikromechanischen Modellen auf Basis der simulierten amorphen und Kristallzeleigenschaften verglichen werden.

4.2.5 Experimentelle Ergebnisse

Die mit der experimentellen Charakterisierung gewonnenen Daten für teilkristallines isotaktisches Polypropylen werden in der folgenden Tabelle nochmals zusammengefaßt. Die mechanischen Moduli

wurden unterhalb der Glas temperatur bestimmt. Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur der amorphen Phase wurde die mechanisch-dynamische Messung des Schubmoduls herangezogen. Aus Röntgenstreudaten wurden schliesslich Kristallinitätsgrad sowie Verhältnis der unterschiedlichen Kristallmodifikationen ermittelt. Die Röntgenstreudaten werden im folgenden Kapitel nochmals zur Bewertung der Modellstrukturen herangezogen.

	Experiment
Schmelztemperatur T_m (°C)	160 ± 5
Glastemperatur T_G (°C)	65 ± 10
Elastizitätsmodul E (GPa)	$5,0 \pm 0,5$
Schubmodul G (GPa)	$1,7 \pm 0,2$
Kristallinitätsgrad Φ_c	$0,54 \pm 0,02$
Verhältnis $\Phi_{c,a} / \Phi_{c,b}$	$3 \pm 0,2$

Tabelle 4.2: Experimentelle Werte für teilkristallines isotaktisches Polypropylen. Mechanischen Eigenschaften beziehen sich auf den erstarrten Festkörper.

*„Glaubst du, man könne in Bewunderung mit
etwas verkehren, ohne es nachzuahmen?“
(Platon)*

5 ERGEBNISSE DER SIMULATION

Die nachfolgenden Berechnungen gliedern sich inhaltlich in drei Abschnitte. Der erste Teil behandelt die Generierung der amorphen Modellzellen und kristallinen Elementarzellen. Neben dem eigentlichen Aufbau und dem Equilibrieren wird auch die Stabilität der Strukturen erörtert. Die Simulation der elastischen Eigenschaften bildet den Mittelteil. Die einzelnen Methoden werden einander gegenübergestellt und kritisch bewertet. Über die Eigenschaften der Einzelphasen werden mittels mikromechanischer Modelle die Moduli des teilkristallinen Polymeren am Beispiel des isotaktischen Polypropylen bestimmt. Der abschließende Teil behandelt die Simulation größerer Deformationen. Dort wird das Verhalten der Modellzellen im reversibel nicht-Hooke'schen Bereich über eine Analyse der Konformationsänderungen und der Voronoi Volumenverteilung charakterisiert.

5.1 Generierung der Modellzellen

5.1.1 Amorphe Modellzellen

In Abschnitt 2.3 wurde die Vorgehensweise zum Generieren und Equilibrieren von amorphen Modellsystemen grundlegend dargestellt. Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht über die in dieser Arbeit untersuchten amorphen Modelle.

	Anzahl Zellen	Anz. Ketten	Monomere/Kette	Software
Isotakt. Polyprop.	5	1	20	MSI
~	2	1	100	Prof. Clarke
Polyethersulfon	5	5	3	MSI
~	5	1	20	MSI
~	5	5	20	MSI

Tabelle 5.1: Aufstellung der in dieser Arbeit untersuchten amorphen Modellzellen. Aufgrund der unterschiedlichen Software wurden manche Methoden zu Bestimmung der mechanischen Eigenschaften nicht an allen Systemen durchgeführt.

Die Auswahl der einzelnen Polymere und Modellsysteme erfolgte unter verschiedenen Gesichtspunkten:

- Anwendungsbezug: Sowohl bei Polyethersulfon als auch bei Polypropylen handelt es sich um gebräuchliche Kunststoffe mit industrieller Relevanz
- Modellierbarkeit: Beide Polymere haben eine nicht zu komplexe Struktur. Dennoch weist Polyethersulfon bereits Benzolringe und ein merkliches Dipolmoment auf.
- Einfluss der Zellgröße: Die Abhängigkeit des elastischen und nicht-Hooke'schen mechanischen Verhaltens von den Zelldimensionen und der Kettenlänge sollte an verschiedenen Ensembles Polyethersulfons studiert werden.
- Teilkristalline Eigenschaften: Isotaktisches Polypropylen wurde als amorphe Komponente eines teilkristallinen Polymers gewählt.

Um die Simulationszellen zu modellieren wurden zunächst die einzelnen Molekülketten aus den Monomereinheiten aufgebaut und im Vakuum, d.h. nur Selbstwechselwirkung der Kettenmoleküle, voroptimiert. Dann wurden die Modellzellen bei geringer Dichte generiert und während aufeinanderfolgender Molekulardynamik Simulationen bis zur tatsächlichen Dichte des glassigen Polymers equilibriert. Anschliessend wurden theoretisch berechnete Streukurven mit experimentellen Röntgendaten verglichen und das Equilibrieren bei der tatsächlichen Dichte so lange fortgesetzt, bis eine zufriedenstellende Übereinstimmung der Intensitätsverläufe erreicht war.

Bei der „Polymerisierung“ der Molekülketten in der Simulation ist zu beachten, dass der energetisch günstigste Zustand einer Kette im Vakuum, die langgestreckte „all trans“ Konformation, im amorphen Polymer nur selten vorkommt. Daher wurde jedes Molekül voroptimiert, indem an jeder Kette eine Molekulardynamik von einigen Picosekunden Dauer und einer willkürlich gewählten Simulationstemperatur durchgeführt wurde. Die Simulationstemperatur entsprach in den meisten Fällen der Voreinstellung der MSI Software, $T = 293K$. Dann wurden die Ketten in ihrem neuen Zustand energieminiert. Diese Simulationen wurden im Vakuum durchgeführt, d.h. nur die Selbstwechselwirkung der Kette mit sich wurde berücksichtigt.

Die Modellzellen selbst wurden zunächst bei einer Dichte von $\rho = 0,4 g\ cm^{-3}$ generiert. Die voroptimierten Ketten wurden dazu in periodische Randbedingungen mit entsprechenden Dimensionen eingebracht. Das Equilibrieren der Modellzellen erfolgte durch mehrere aufeinanderfolgende Molekulardynamik Simulationen von jeweils 100ps Dauer. Am Ende jeder Simulation wurde die

Dichte um $\Delta \rho = 0,2 \text{ g cm}^{-3}$ erhöht, bis die tatsächliche Dichte des Polymers im Glaszustand erreicht war. Während der einzelnen Molekulardynamik Simulationen wurde das Volumen konstant gehalten. Die Simulationstemperatur lag jeweils unterhalb der Glas temperatur des Polymers. Polypropylen wurde bei $T = 233 \text{ K}$ simuliert, Polyethersulfon bei $T = 293 \text{ K}$.

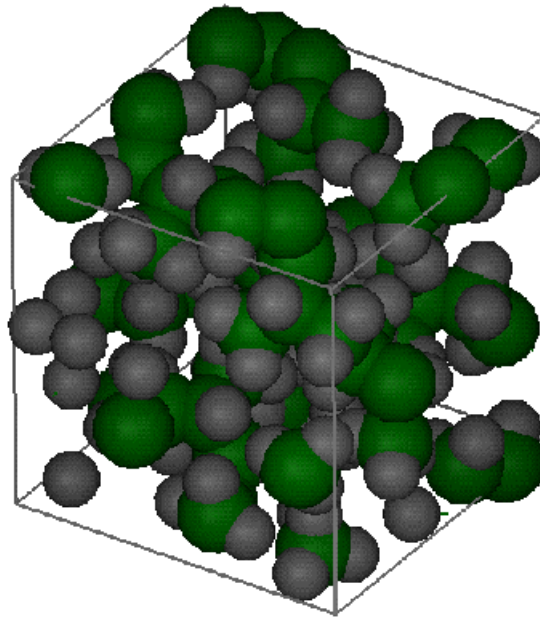


Abbildung 5.1: Elementarzelle für amorphes isotaktisches Polypropylen. Die Kantenlänge des Kubus beträgt $11,5 \text{ \AA}$ und er enthält eine Einzelkette zu zwanzig Monomeren. Die Größe der Kugeln entspricht den van-der-Waals Radien der Atome.

Auf diese Weise wurden die in Tabelle 5.1 aufgelisteten Modellzellen erzeugt. Abbildung 5.1 zeigt exemplarisch eine Zelle des Polypropylen Ensembles, mit dem die amorphe Komponente des teilkristallinen Polymers charakterisiert werden sollte. Abschliessend erfolgte ein Vergleich von theoretisch berechneten Streukurven mit Daten aus Streuexperimenten an der Röntgenweitwinkelanlage. Das Equilibrieren wurde bei dieser Dichte und den oben genannten Simulationstemperaturen so lange fortgesetzt, bis eine zufriedenstellende Übereinstimmung der berechneten und der experimentellen Streukurven vorlag. Es zeigt sich, daß eine gute Übereinstimmung erst nach einigen hundert Picosekunden Molekulardynamik erreicht werden kann [45, 81].

Die Röntgenstreuung an amorphen Polymeren wird mit der von Debye'schen Streuformel, Gleichung 2.20, für ein Ensemble identischer Objekte mit zufälliger Orientierung und räumlicher Verteilung beschrieben [43, 44]. Dabei zeigt der Intensitätsverlauf ein Maximum für den mittleren Paarabstand \bar{r}_{ij} der Streuzentren. In Abbildung 4.2 wurde die Gegenüberstellung der Intensitätsverläufe für die kleinen Zellen Polyethersulfons mit jeweils fünf Ketten aus drei Monomereinheiten gezeigt. Abbil-

Abbildung 5.2 zeigt ein analoges Ergebnis für das mit der MSI Software generierte Polypropylen Ensemble. Die experimentelle rote Kurve wurde aus der Polynomanpassung des amorphen Halos aus dem teilkristallinen Röntgenstreudiagramm gewonnen (siehe Abbildung 4.6). Das berechnete Streudiagramm, durch Mittelung über die fünf Modellzellen des Polypropylen Ensembles, zeigt qualitativ den gleichen Kurvenverlauf.

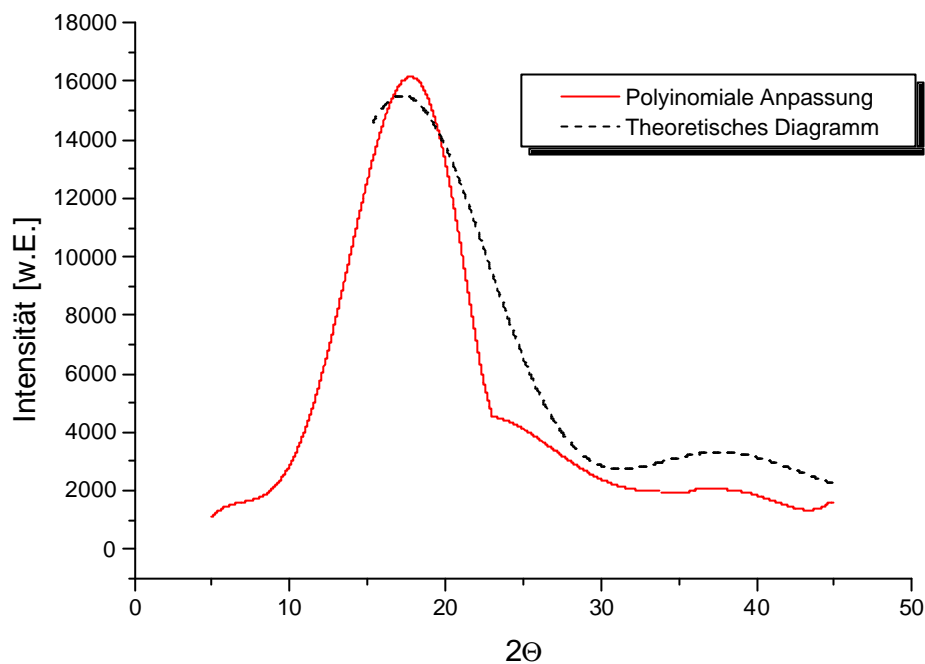


Abbildung 5.2: Vergleich experimenteller und theoretisch berechneter Streudaten für amorphes Polypropylen. Abweichungen zeigen sich aufgrund der Näherung der polynomialen Anpassung.

Die Abweichung des angepassten amorphen Streudiagramms zur berechneten Kurve läßt sich einerseits mit der Qualität der Polynomanpassung erklären. Weiterhin ist es bei einem Kristallinitätsgrad von $\Phi_c = 0,54$ unklar, inwieweit das vorhandensein von Sphärolithen die Struktur der amorphen Bereiche beeinflusst. Frühere Arbeiten haben gezeigt, daß diese nachweislich bis einige zehn Mikrometer vom Sphärolithrand entfernt gestört wird [82, 83, 84]. Solche Störungen wirken sich insbesondere auf statistische Größen wie mittlere Paarabstände aus, über die in der Debye Gleichung 2.20 summiert wird.

Eine Möglichkeit den Vorgang der Equilibrierung zu beschleunigen ist die Benutzung von „Ultrasoft Potentials“ anstelle von realistischen Kraftfeldern. Diese Simulationen wurden mit einem Programm von Professor Clarke an zwei Modellzellen isotaktischen Polypropylens durchgeführt. Abbildung 5.3 zeigt eine der Simulationszellen. Die Parametrisierung des Kraftfeldes – exemplarisch für die Simulation von Polypropylen – findet sich im Anhang wieder. Zur Verkürzung der Rechenzeit werden die

Methylseitengruppen zu jeweils einem effektiven Atom zusammengefasst („united atoms“). Der Lennard-Jones-Anteil des Kraftfelds wird dabei in der in Abbildung 2.5 dargestellten Weise vereinfacht. Die Equilibrierung verläuft wie zuvor dargestellt: Ausgehend von $w = 0,95$ und einer Dichte von $\rho = 0,4 \text{ gcm}^{-3}$ der Modellzellen wurde bei einer Simulationstemperatur von $T = 100 \text{ K}$ gestartet. Zunächst wurde während vier Molekulardynamik Simulationen zu jeweils 100 ps die Dichte in Schritten von $\Delta\rho = 0,2 \text{ gcm}^{-3}$ auf die experimentell gemessene Dichte des glassig erstarrten ataktischen Polypropylen von $\rho = 0,89 \text{ gcm}^{-3}$ erhöht. Anschliessend wurden fünf weitere Molekulardynamiken durchgeführt, während derer das Potential in Schritten von $\Delta w = 0,2$ wieder hergestellt wurde.

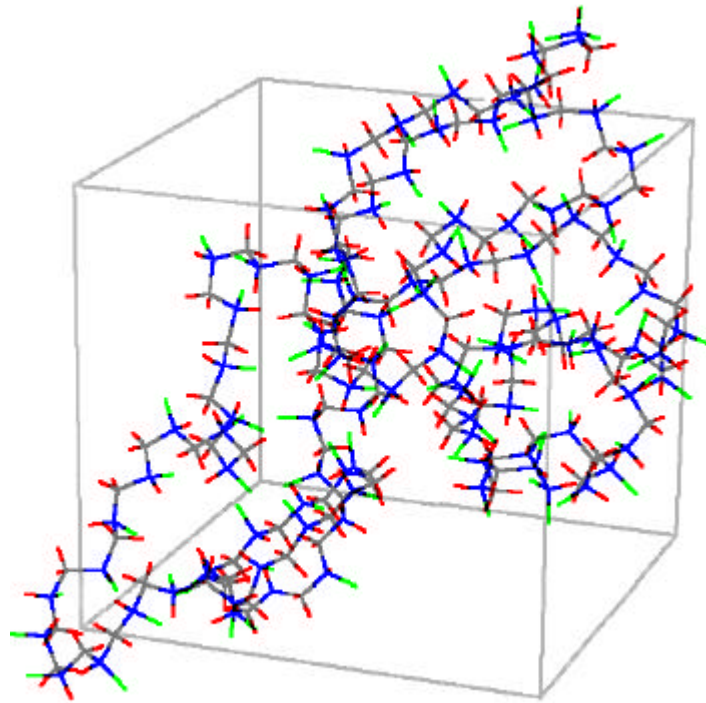


Abbildung 5.3: Modellzelle amorphen Polypropylens mit einer Polymerkette aus 100 Monomereinheiten. Diese Zelle wurde zur Berechnung mechanischer Eigenschaften mittels Subtraktionsmethode benutzt.

Die Berechnung einer Röntgenstreu kurve aus den beiden Modellzellen war mit dem Programm von Professor Clarke nicht möglich. Zur Beurteilung der Qualität der generierten Zellen wurde daher der Kettenendenabstandsvektor \vec{R}_{end} ausgelesen, dessen Betrag im Verhältnis zur langgestreckten Kette einen charakteristischen Wert C_∞ annimmt. Die Kettenendenabstände der beiden generierten Zellen lagen mit $C_{sim,1} = 5,17$ und $C_{sim,2} = 5,5$ in guter Übereinstimmung mit der von Flory vorgeschlagenen Annahme, $5,3 < C_\infty < 7$.

Auf diese Weise wurden die in Tabelle 5.1 aufgelisteten Modellzellen für die Simulation elastischer mechanischer Eigenschaften und des nicht-Hooke'schen Verhaltens bei größeren Deformationen generiert. Die mechanischen Eigenschaften wurden mit den drei in Abschnitt 3 ausgeführten Simulationsmethoden berechnet.

5.1.2 Kristalline Modellzellen

Die Generierung kristalliner Modellzellen gliedert sich, ähnlich wie bei amorphen Systemen in drei Schritte: Zunächst werden die Kettenstücke im Vakuum voroptimiert, anschliessend die Modellzelle energieminiert und die schliesslich die erzeugte Struktur mit experimentellen Röntgenstreu曲ven verglichen. In dieser Arbeit wurden zwei Kristallmodifikationen des isotaktischen Polypropylens aufgebaut. Mit den Modellzellen werden die mechanischen Eigenschaften der kristallinen Überstruktur des teilkristallinen Polymers modelliert. Voroptimierung der Ketten und Aufbau der Modellzelle erfolgte mit der MSI Software, die Röntgenkurven wurden mit Powdercell [87] berechnet. Für molekulardynamische Berechnungen wurde eine Modellzelle für das Simulationsprogramm von Professor Clarke konvertiert und mit diesem simuliert. Molekulardynamiksimulationen von Kristallzellen waren mit der MSI Software nicht möglich.

Wie bei den amorphen Modellen werden zunächst die einzelnen Molekülketten voroptimiert. Polypropylen kristallisiert als 3/1 Helix, drei Monomereinheiten bilden eine Windung des Moleküls. Dabei sind die Torsionswinkel abwechselnd in trans und gauche Stellung. Die Helices können sich im Schraubensinn unterscheiden, d.h. linkshändig oder rechtshändig, und in der Orientierung der Methylseitengruppe. Abbildung 5.4 zeigt zwei Konformationsmöglichkeiten für isotaktisches Polypropylen.

Die Molekülketten wurden mit der entsprechenden Abfolge von trans und gauche Konformationen generiert und im Vakuum energieminiert. Jede Molekülkette enthielt neun Monomereinheiten, was drei Windungen ergab. Es wurde jeweils eine Kette jeder möglichen Helixform erzeugt („left hand up“, „left hand down“, „right hand up“, „right hand down“). Nach der Energieminimierung blieb die Helixstruktur erhalten.

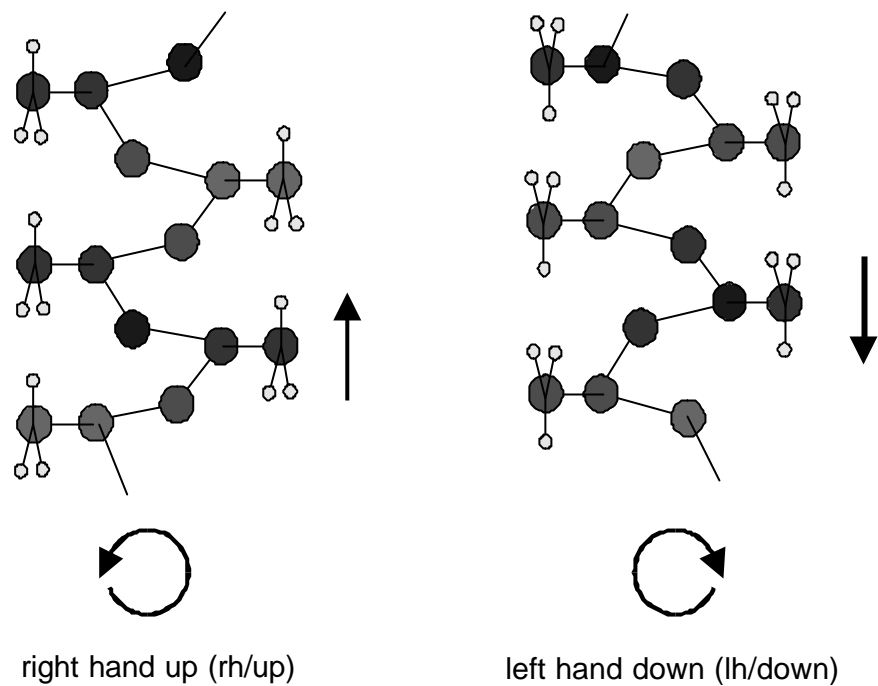


Abbildung 5.4: Zwei mögliche Helixkonformationen des isotaktischen Polypropylens. Sie unterscheiden sich voneinander in der Händigkeit und in der Orientierung der Methylseitengruppe. Man bezeichnet die linke als „right hand up“ und die rechte als „left hand down“.

Die auf diese Weise aufgebauten Molekülketten wurden nun in die Kristallzelle eingebracht. Die Dimensionen der Kristallzellen wurde der Literatur entnommen (Turner-Jones, Cheng [78, 79]). Die Zellparameter für die verschiedenen Modifikationen von isotaktischem Polypropylen wurden bereits in Kapitel 4.2.1 angeführt und werden in nachfolgender Tabelle nochmals zusammengefasst.

	a -Modifikation	b -Modifikation
<i>Form</i>	monoklin	hexagonal
<i>a</i> [nm]	0,665	1,274
<i>b</i> [nm]	2,096	1,274
<i>c</i> [nm]	0,65	0,635
a [°]	90	90
b [°]	99,33	90
g [°]	90	120

Tabelle 5.1: Form und Dimensionen der **a** - und **b** -Modifikation des isotaktischen Polypropylens nach Turner-Jones und Cheng [78, 79]. Entsprechend dieser Daten wurden mit der MSI Software für jede Modifikation eine Kristallzelle aufgebaut und optimiert.

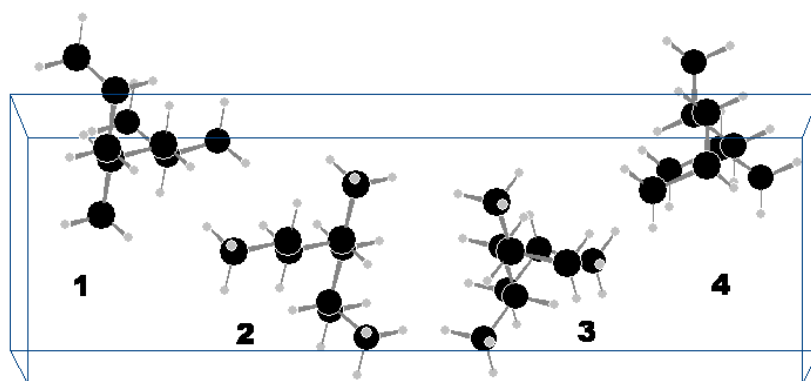


Abbildung 5.5: Monokline Elementarzelle der **a**-Modifikation mit vier Helices, nach der Energieoptimierung. Die Helices unterscheiden sich voneinander in Händigkeit und Orientierung der Methylgruppen. (1: lh/down, 2: rh/up, 3: lh/up, 4: rh/down)

Die thermodynamisch stabilste der drei zuvor behandelten Modifikationen ist die **a**-Phase. Die Elementarzelle ist monoklin, mit einer komplexen Basis aus vier Molekülketten. Die Kristallzelle wurde aufgebaut, indem die Helices symmetrisch und in größtmöglichem Abstand zueinander platziert wurden. Bei der **a**-Modifikation treten alle vier möglichen Variationen von Händigkeit und Orientierung der Molekülgruppe auf. Ausserdem besitzen jeweils benachbarte Helices unterschiedliche Händigkeit [79]. Abbildung 5.5 zeigt eine mit der MSI Software energieoptimierte Elementarzelle der **a**-Modifikation.

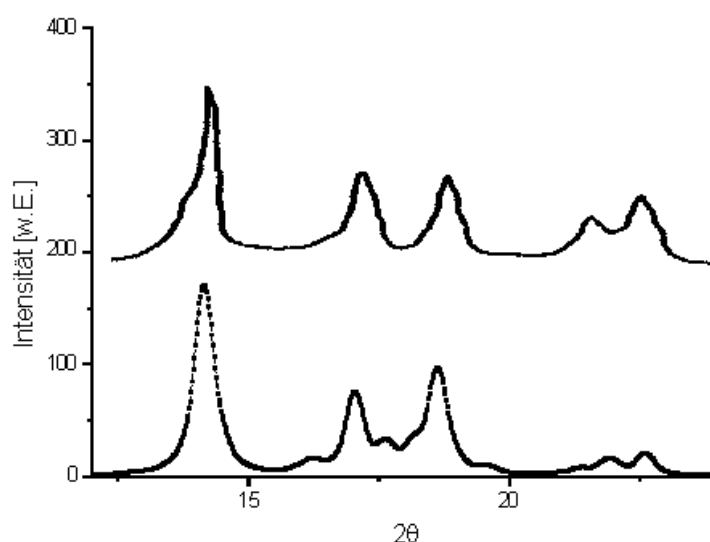


Abbildung 5.6: Vergleich von experimenteller (oben) und theoretischer (unten) Röntgenstruktur für isotaktisches Polypropylen der **a**-Modifikation. Die experimentelle Kurve aus der Arbeit von Cheng et al [78]. Die untere Streukurve wurde mit dem Programm Powdercell der Bundesanstalt für Materialprüfung berechnet [87].

Nach der Energieoptimierung folgte der Vergleich der berechneten Röntgenstreukurven mit experimentellen Streudaten. Dabei wurde die relative Position der Helices zueinander immer wieder variiert und erneut energieminiert, bis die berechnete Streukurve eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem Experiment zeigte. Abbildung 5.6 zeigt den Vergleich mit der experimentellen Streukurve. Die gute Übereinstimmung wurde als Indiz für die Zuverlässigkeit der modellierten Struktur gewertet.

In gleicher Weise läßt sich die **b** -Modifikation modellieren. Die Zellparameter wurden im Abschnitt 5.2.1 angeführt. Die **b** -Phase ist thermodynamisch weniger stabil und wandelt sich zu höheren Temperaturen in **a** - Phase um (Abbildung 4.5).

Abbildung 5.7 zeigt die hexagonale Elementarzelle der **b** -Modifikation nachdem sie mit Powdercell optimiert wurde. Die Einschränkungen bezüglich Händigkeit nächster Nachbar, wie sie bei der **a** - Modifikation berücksichtigt werden musste, wird hier nicht beobachtet [79]. Es sind alle Händigkeiten und Orientierungen der Methylgruppen für die Konformation der Helices möglich.

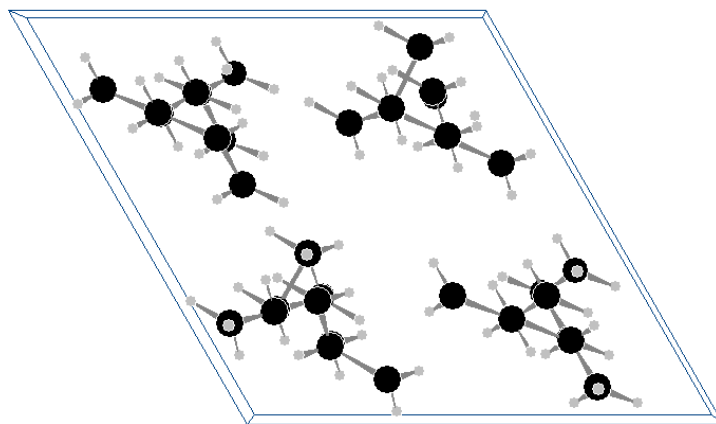


Abbildung 5.7: Hexagonale Elementarzelle der **b** -Modifikation. Die Einschränkungen bezüglich Händigkeit und Orientierung, die für die **a** -Modifikation gelten, spielen hier keine Rolle.

Erneut wurde die berechnete Streukurve der energieoptimierten Zelle dem experimentellen Röntgendiagramm gegenübergestellt, um die Güte der Struktur sicherzustellen. Abbildung 5.8 zeigt zufriedenstellende Übereinstimmung der modellierten Struktur mit dem Experiment. Der zweite charakteristische Reflex konnte jedoch nicht wiedergegeben werden. Da die Elementarzelle der **b** -Modifikation selbst noch Gegenstand der Diskussion ist, und neben der hexagonalen noch eine α -orthorhombische Form als Vorschlag für die Elementarzelle angeführt wird [79], wurde die Übereinstimmung als ausreichend gewertet.

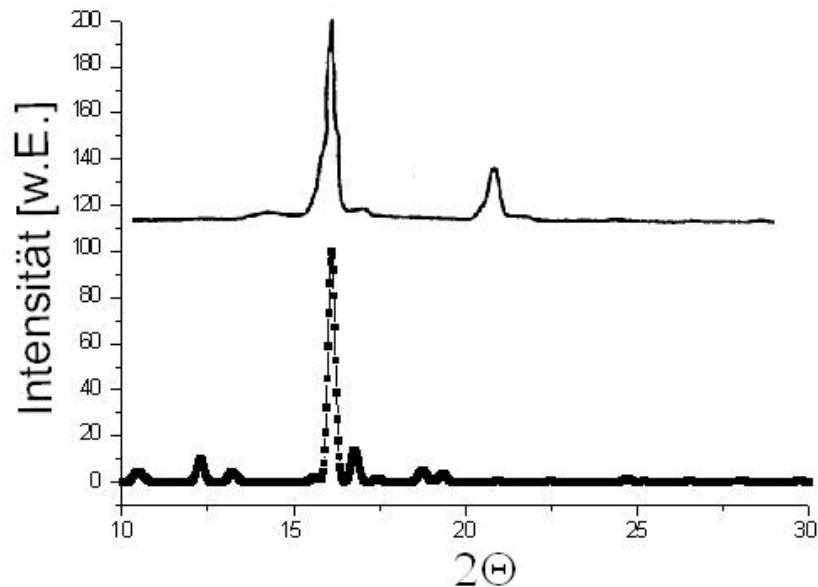


Abbildung 5.8: Der Vergleich von experimenteller (oben) und theoretischer (unten) Röntgenstreu曲ven für die **b**-Modifikation zeigt akzeptable Übereinstimmung. Die experimentelle Kurve stammt aus der Arbeit von Cheng et al [78]. Die untere Kurve wurde mit dem Programm Powdercell [87] aus der Modellzelle berechnet.

Abschliessend wurde eine Molekulardynamiksimulation mit der **a**-Modifikation durchgeführt. Da dies mit der MSI Software nicht möglich war, wurden die energieoptimierten Konformationen in das Simulationsprogramm von Professor Clarke übertragen.

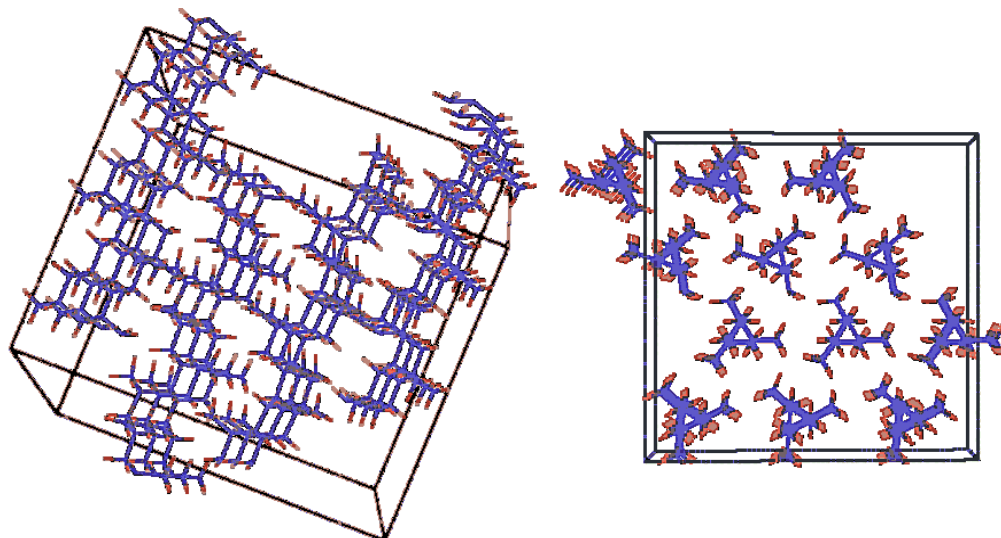


Abbildung 5.9: Kristallin geordnete Elementarzelle des Polypropylen in der **a**-Modifikation mit zwölf Helices zu neun Monomeren. Die Konfiguration entspricht dem ideal energieoptimierten Fall.

Bei der Konvertierung wurde eine große Zelle aus drei aneinandergesetzten ursprünglichen Modellzellen gebildet. Mit dieser Zelle wurde eine 35 Picosekunden andauernden Molekulardynamik bei einem konstantem Druck von $p = 1\text{bar}$ bei der Temperatur $T = 100\text{K}$ durchgeführt. Die Kraftfeldparameter für die Wechselwirkungen finden sich im Anhang wieder. Abbildung 5.9 zeigt die so modellierte Kristallzelle vor der Molekulardynamik. Die Helices befinden sich in einer idealen, weitestgehend energieoptimalen Konfiguration.

Während der Molekulardynamik konnten Zellvolumen, -dimensionen und Konformation der Helices variieren. Es zeigte sich, dass die Helixstruktur wie auch das intermolekulare Arrangement weitgehend erhalten bleibt. Abbildung 5.10 zeigt die Situation nach 35 Picosekunden Molekulardynamik.

Die Zellgeometrie, die während der Molekulardynamik variabel gehalten wurde, änderte sich geringfügig im Vergleich zu den experimentellen Daten aus der Literatur. Während die Längenänderungen lediglich mit intermolekularen Verschiebungen der relativen Schwerpunktslagen zu erklären sind, ist vor allem die Verringerung des β -Winkels beachtenswert. In einer vergleichbaren Molekulardynamiksimulation zeigten sich bei Rutledge und Suter ähnliche Tendenzen [86].

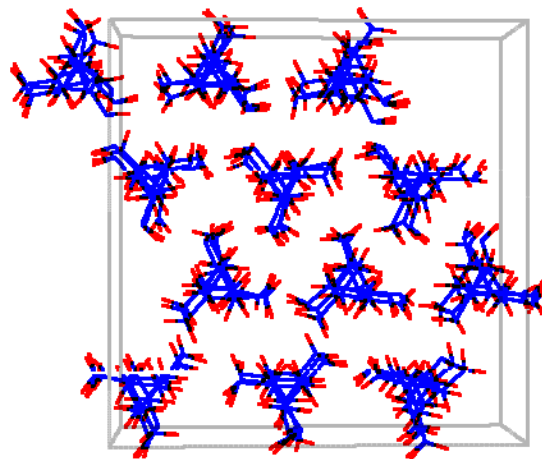


Abbildung 5.10: Konfiguration der Polypropylen Kristallzelle nach 35 Picosekunden *NPT* Molekulardynamik. Die Konfigurationen variieren um ihre Gleichgewichtspositionen. Die intermolekulare Anordnung der Helices wie auch die Helices als solche bleiben stabil.

Tabelle 5.2 faßt die Zellgeometrien vor und nach der Molekulardynamik verglichen mit den Daten von Rutledge und Suter nochmals zusammen. Da die Stabilität der Elementarzelle für das molekulardynamische Verhalten der Modellzellen wichtig ist, wurde die Subtraktionsmethode im Anschluss an

die 35 Picosekunden *NPT*-MD mit der neuen Konfiguration fortgesetzt anstelle von der ursprünglichen energieoptimierten Struktur auszugehen. Diese hätte bei der Simulation das Bestreben gezeigt, in die neuen Konfiguration überzugehen, was die Resultate verfälscht hätte.

	optimiert [78, 79]	nach <i>NPT</i> -MD	Rutledge und Suter [86]
<i>a</i> [nm]	1.02	0.99	0,98
<i>b</i> [nm]	1.04	1.04	1,02
<i>c</i> [nm]	0.96	0.99	0,96
<i>a</i> [°]	90	90	90
<i>b</i> [°]	99.2	97.3	97,5
<i>g</i> [°]	90	90	90

Tabelle 5.2: Vergleich der Zellgeometrie von energieoptimierter kristalliner Polypropylenstruktur vor und nach einer 35 ps *NPT*-MD mit Simulationen von Rutledge und Suter.

Um eine quantitative Aussage zur Zellstabilität treffen zu können, wurden weiterhin die radialen Paarkorrelationsfunktionen von ursprünglicher, energieminimierter Konfiguration und der Konfiguration nach 35 Picosekunden Molekulardynamik mit dem Programm von Prof. Clarke berechnet. Die radiale Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ ist definiert, als die Wahrscheinlichkeit dafür, ein Teilchen am Ort r zu finden, wenn sich ein anderes Teilchen im Ursprung befindet.

$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N(N-1)} \left(\sum_i \sum_{j \neq i} d(r - r_{ij}) \right) \quad (5.30)$$

V ist das Volumen der Modellzelle, N die Zahl der Atome in der Zelle und r_{ij} der Abstand von Atom i zu Atom j .

$g(r)$ ist mit der relativen Streuintensität $I(\Delta \vec{k})$ aus Gleichung 2.23 verknüpft:

$$I(\Delta \vec{k}) = 1 + \frac{N}{V} \int_V (g(r) - 1) \exp[i\Delta \vec{k} \vec{r}] d\vec{r} \quad (5.31)$$

wobei $\Delta \vec{k}$ die Änderung des Wellenvektors von einfallender und gestreuter Röntgenstrahlung ist, und die Integration über das Volumen der Modellzelle durchgeführt wird.

Zur Bestimmung der Paarkorrelationsfunktion der Polypropylen-Konfigurationen wurde ein Perl Programm geschrieben, dass sich im Anhang wiederfindet. Abbildung 5.11 zeigt den mit diesem Pro-

gramm berechneten Verlauf für das ursprüngliche energieminierte System und das nach 35 Picosekunden Molekulardynamik.

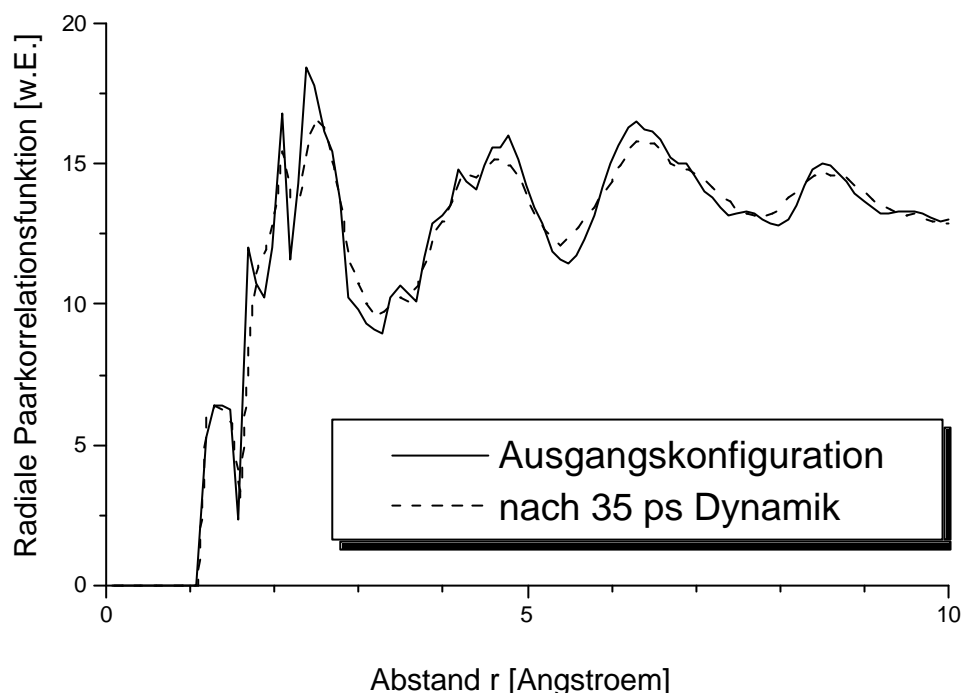


Abbildung 5.11: Unnormierte radiale Paarkorrelationsfunktion für den energieminierten Ausgangszustand und die Konfiguration nach 35 ps Molekulardynamik. Die beiden Kurven sind um einen willkürlichen offset gegeneinander verschoben.

In geordneten Strukturen treten bestimmte Abstände sehr häufig auf, bspw. die zu nächsten Nachbarn oder zwischen Atomen benachbarter Helices. Diese sind als Maxima in der Paarkorrelationsfunktion zu finden. Im Bereich von 1,5 bis 2,5 Å treten in der Ausgangskonfiguration vier Maxima auf, während das zweite in der Konfiguration nach 35 ps in der Schulter des dritten verschwindet. Die Bindungslänge einer C-C-Einfachbindung beträgt $l = 1,53 \text{ \AA}$. Bindungsabstände sind für der erste Maximum verantwortlich. Der Gleichgewichtsabstand eines C-Atoms zum übernächsten Nachbarn in der Hauptkette beträgt $l = 1,86 \text{ \AA}$. Ist der übernächste Nachbar das Kohlenstoffatom der Seitengruppe, beträgt er $l = 1,77 \text{ \AA}$. Kleine Änderungen der Lage der Seitengruppen zur Hauptkette wie auch in der Helixstruktur der Hauptkette kommen daher für die Änderungen in der Form des zweiten Maximums in Frage.

Die Maximas im Bereich von 4 bis 9 Å können mit den Abständen der Helices in der Modellzelle identifiziert werden (vgl. Abbildung 5.10). Diese zeigen nach 35 ps keine erkennbare Verschiebung

zur ursprünglichen Lage, teilweise aber eine Verbreiterung. Dies rührt von den thermischen Bewegungen in der Zelle her, die die einzelnen Helices um ihre Gleichgewichtskonfiguration fluktuieren lassen (siehe Abbildung 5.10).

Abschliessend wurden Molekulardynamik Simulationen bei unterschiedlichen Temperaturen an diesem System durchgeführt. Ziel war es festzustellen, wann die intermolekulare bzw. die intramolekulare Ordnung verloren geht. Die Molekulardynamik Simulationen betrugen jeweils 500 Picosekunden. Es wurde ausgehend von der gleichen Startkonfiguration bei $T = 300K$, $T = 500K$ und $T = 700K$ simuliert.

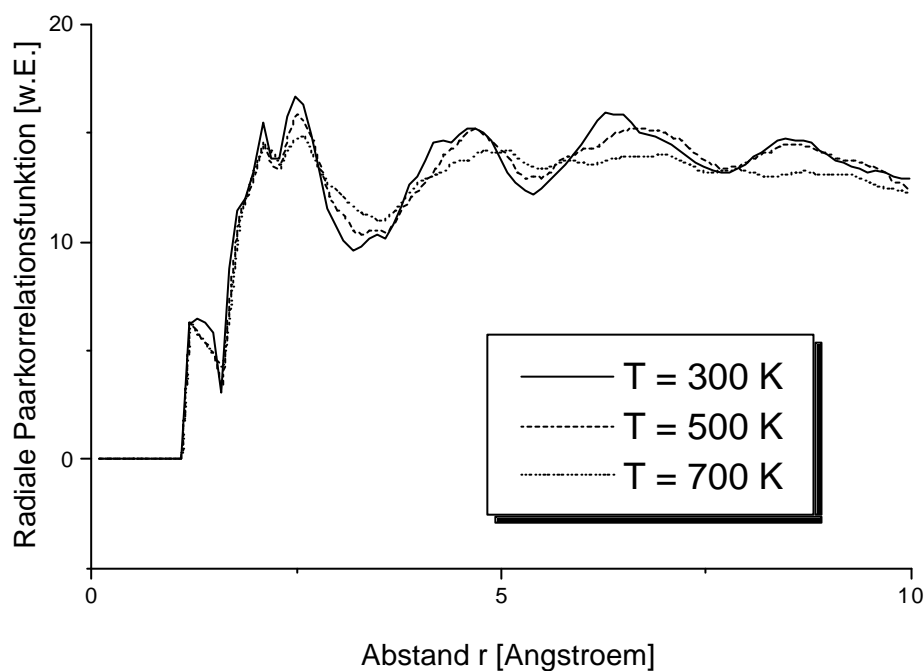


Abbildung 5.12: Unnormierte radiale Paarkorrelationsfunktion für Konfigurationen nach 500 Picosekunden Molekulardynamik Simulation zu unterschiedlichen Temperaturen.

Abbildung 5.12 zeigt die berechneten radialen Paarkorrelationsfunktionen der Endstrukturen. Bei $T = 700K$ sind die Maximas bei Abständen $r > 5\text{\AA}$ fast völlig verschwunden. Dies ist ansatzweise schon bei $T = 500K$ zu beobachten. Die geordnete Struktur der Helices untereinander geht verloren. Ebenso sind Veränderungen bei kleineren Abständen $r < 5\text{\AA}$ sichtbar. Im zweiten und dritten Maximum, bei $r = 2,0\text{\AA}$ und $r = 2,5\text{\AA}$, wird mit zunehmender Simulationstemperatur flacher und breiter. Die Ganghöhe einer Helixwindung beträgt $r = 1,95\text{\AA}$, was mit dem zweiten Maximum korrespondiert. Es zeichnet sich daher auch ein Verlust der Ordnung innerhalb der Helix ab. Diese Beob-

achtung würde mit den experimentellen Ergebnissen (Schmelztemperatur $T_s = 433\text{ K} \pm 5\text{ K}$) korrespondieren.

Weitere Untersuchungen zum Stabilitätsverhalten während längerer Molekulardynamiksimulationen wären an dieser Stelle wünschenswert. Die hier begonnene Temperaturabhängigkeitsuntersuchung könnte in feineren Schritten durchgeführt werden. Dies war mit der zur Verfügung stehenden Hardware im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

5.2 Elastische Eigenschaften

Die zuvor aufgebauten Systeme werden nun hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften analysiert. Die statische Methode wurde an Zellen des amorphen Polyethersulfon und des amorphen und kristallinen isotaktischem Polypropylen angewandt. Für die amorphen Polymere wurden Ensemble bestehend aus fünf Zellen simuliert und über die Resultate gemittelt. Für Polyethersulfon wurden drei Ensemble mit unterschiedlichen Zellgrößen untersucht. Die Kristallzellen wurden energieoptimiert und es wurde jeweils nur eine Konfiguration pro Modifikation des isotaktischen Polypropylens untersucht. Diese Simulationen wurden mit Discover der Firma MSI/Biosym gerechnet.

Die Fluktuationsmethode wurde mit dem gleichen Programm an dem Ensemble amorphen Polypropylens und einem Ensemble Polyethersulfons durchgeführt. Die Subtraktionsmethode wurde ausschliesslich an Polypropylen, sowohl den amorphen als auch den Kristallzellen, durchgeführt. Eine Kraftfeldparametrisierung für Polyethersulfon lag in diesem Fall leider nicht vor.

Nachdem die amorphe und kristalline Phase für Polypropylen simuliert und die mechanischen Eigenschaften berechnet waren, liessen sich daraus die mechanischen Moduli für teilkristallines Polypropylen bestimmen. Die Berechnung wurde mit einem analytisches Modell aus der Mikromechanik durchgeführt.

5.2.1 Amorphe Systeme

5.2.1.1 Statische Methode und Erweiterung

Mit der statischen Methode wurden Schub- und Kompressionsmodul von amorphem Polypropylen und Polyethersulfon simuliert. Darüber hinaus wurde an Polyethersulfon die Abhängigkeit der Ergebnisse von Zellgröße und -inhalt untersucht. Hierzu standen drei Polyethersulfon Ensemble unterschiedlicher Zellgröße zur Verfügung, wie sie im vorangegangenen Abschnitt geneiert wurden.

Die Vorgehensweise bei der statischen Methode ist „boundary driven“. Jede der Modellzellen erfuhr sukzessive Scherung und Kompression mit anschließender Energieminimierung. Die Zelldimensionen wurden jeweils Schrittweise um $\Delta j = 0,0004 \text{ rad}$ geändert. Zur Minimierung wurde das cg-Verfahren benutzt. Auf diese Weise wird der Verlauf der potentiellen Energie U_{pot} mit der Deformation aufgezeichnet. Die Krümmung der Kurve ist direkt proportional zu den elastischen Konstanten C_{ij} .

Für die amorphe Phase des isotaktischen Polypropylens wurden wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert fünf Modellzellen mit einer Polymerkette aus zwanzig Monomereinheiten generiert. Abbildung 5.13 zeigt den Verlauf der mittleren potentiellen Energie für die Scherexperimente an amorphem Polypropylen. Das gleiche Verhalten zeigte sich für die Kompression. Nach Gleichung 3.13a und 3.13b ergaben sich daraus $G = 2,8 \text{ GPa}$ und $K = 8,6 \text{ GPa}$, woraus sich nach Tabelle 3.1 alle weiteren mechanischen Moduli für den amorphen Festkörper ableiten ließen.

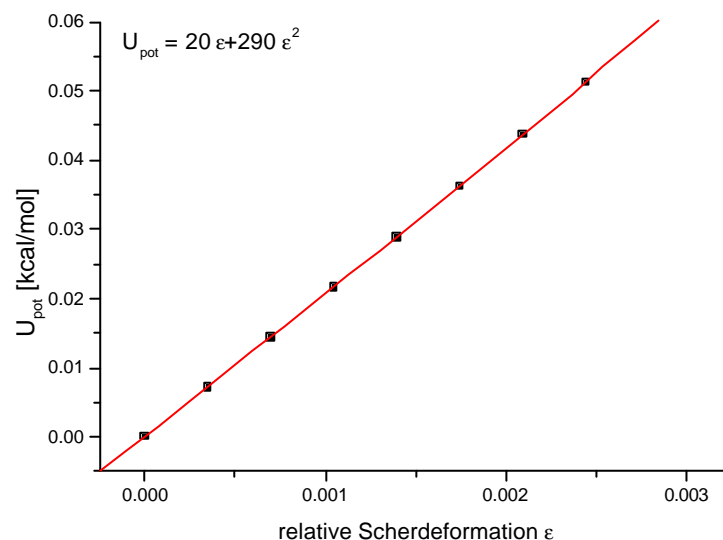


Abbildung 5.13: Verlauf der potentiellen Energie während Scherung für ein Ensemble aus fünf Konfigurationen. Jede Zelle war kubisch mit Kantenlänge $l = 1,15 \text{ nm}$ und enthielt eine Kette isotaktischen Polypropylens mit 20 Monomereinheiten.

Eine Analyse der Konformationen zeigte, daß Änderungen der Zellkonfiguration in diesem Bereich rein intermolekularer Natur sind. Das elastische Verhalten wird also von den zwischenmolekularen Kräften bestimmt. Diese sind durch das pcff Kraftfeld der MSI Software gegeben, das für dichte Polymersysteme abgeleitet wurde. Das Verhalten ist – ausgehend vom gleichen Grundzustand – reproduzierbar und reversibel. Führt man die Deformation mit der gleichen Schrittweite vom Endzustand der Deformation in den Ausgangszustand zurück, landet man bei der gleichen Grundzustandse-

nergie. Diese Übereinstimmung gilt im Rahmen der Unsicherheit durch das Konvergenzkriterium des Minimierungsverfahrens.

Die Entwicklung der statischen Methode durch Suter *et al* wurde ebenfalls an amorphem Polypropylen durchgeführt [6]. Hier soll nun die isotaktische Form charakterisiert werden, wobei sich eine Gegenüberstellung mit den früheren Werten anbietet. Der Vergleich zwischen isotaktischen und ataktischen Systemen und dem Experiment wird in Tabelle 5.3 dargestellt. Der Vergleich mit experimentellen Daten für amorphes ataktisches Polypropylen zeigt, daß die Moduli mit der statischen Methode, der ideale energieoptimierte Strukturen zugrunde liegen, stark überschätzt werden. Mögliche Erklärungen für diese Tendenz sind weiterhin die Beschaffenheit der Modellsysteme, sprich: die Zelldimensionen und die Länge und Anzahl der Polymerketten in der Zelle, die unter Umständen nicht ausreichend groß gewählt wurden. Auch eine unvollständige Equilibrierung kann zur Überschätzung beitragen. Gegen letzteres spricht, dass sowohl die Röntgenstrukturanalyse als auch die Konvergenz thermodynamischer Mittelwerte (Fluktuationsmethode) auf eine ausreichende Equilibrierung hindeutet. Um den Einfluss von Zelldimensionen und –inhalt zu klären werden im nachfolgenden diese Parameter variiert. Weiterhin tragen der statischen Methode inherente Fehler wie vernachlässigen entropischer Einflüsse zur Überschätzung bei. Die Simulationsergebnisse von Suter *et al* für ataktisches Polypropylen, die sich mit dem Experiment zufriedenstellend decken, konnten allerdings nicht reproduziert werden.

	Experiment [6], amorph ataktisch	Stat. Methode, isotaktisch	Suter <i>et al</i> , ataktisch [6]
E-Modul E (GPa)	2,65	$7,6 \pm 2,2$	$3,0 \pm 0,3$
Schubmodul G (GPa)	0,97	$2,8 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,6$
Komp.-Modul K (GPa)	3,4	$8,6 \pm 0,9$	$3,5 \pm 0,3$
Lamé Konst. I (GPa)	2,69	$5,8 \pm 0,6$	$2,5 \pm 0,3$
Poisson-Zahl ν	0,37	$0,35 \pm 0,07$	$0,35 \pm 0,05$

Tabelle 5.3: Mechanische Eigenschaften von amorphem Polypropylen aus dem Experiment verglichen mit verschiedenen Simulationen.

An dieser Stelle soll die Abhängigkeit der Resultate für die elastischen Kennwerte vom betrachteten Zellvolumen am Beispiel von Polyethersulfon dargestellt werden. Drei Ensemble zu je fünf kubi-

schen Zellen mit Kantenlängen $l_{small} = 17,9\text{\AA}$, $l_{medium} = 23,8\text{\AA}$ und $l_{large} = 30,4\text{\AA}$ wurden hierzu betrachtet. Die kleine Zelle enthielt fünf Ketten zu jeweils drei Monomeren, die mittlere eine Ketten zu jeweils zwanzig Monomeren und die große Zelle fünf Ketten zu jeweils zwanzig Monomeren. Für alle Ensemble wurde die statische Methode ohne explizite Temperaturabhängigkeit bezüglich Scherung und Kompression durchgeführt. Dabei betrug die relative Scherung wie bei den Polypropylen Modellzellen $\Delta\mathbf{j} = 0,0004\text{rad}$ pro Deformationsschritt. Die relative Kompression betrug $\Delta V/V = 0,0002$. Abbildung 5.14 zeigt den Vergleich der gemittelten Werte für die Kompressionssimulationen. In der Darstellung wurden zur besseren Übersicht nicht alle Punkte geplottet. Analoge Kurvenverläufe wurden auch für die Scherung ermittelt.

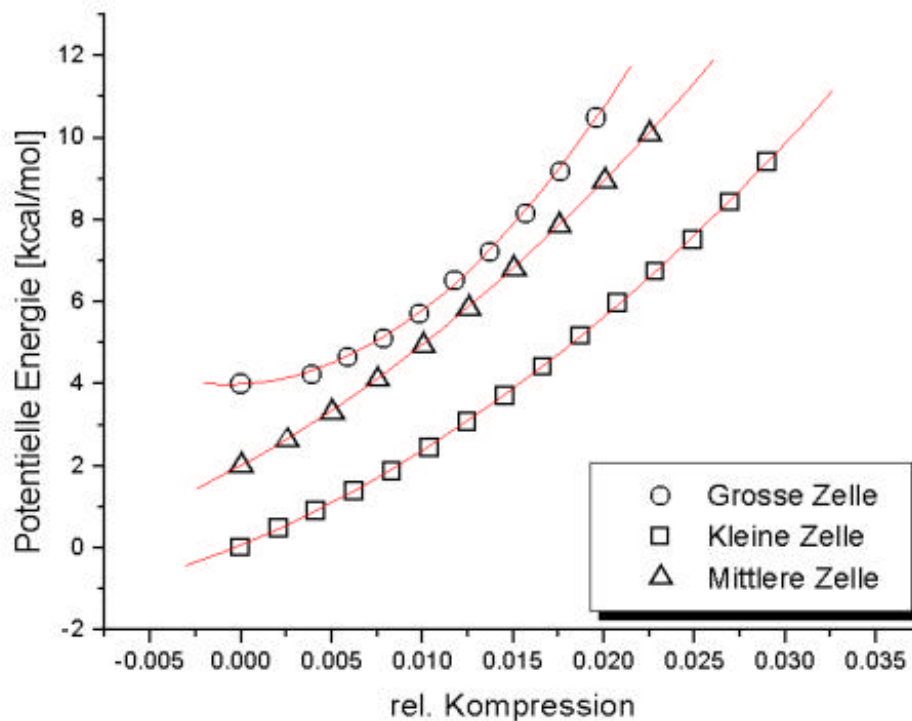


Abbildung 5.14: Verlauf der potentiellen Energie während Kompression für drei Ensemble amorphen Polyethersulfons unterschiedlicher Dimensionen (siehe Text). Zwischen den berechneten mechanischen Eigenschaften und den Zelldimensionen bzw. dem Inhalt der Zellen läßt sich keine Abhängigkeit feststellen.

Tabelle 5.4 stellt die Ergebnisse in Abhängigkeit der Zelldimensionen vor. Es zeigt sich, daß für Deformationen von ein bis zwei Prozent die Größe der Simulationszelle von untergeordneter Bedeutung ist. Die intermolekularen Wechselwirkungen, die für das elastische Verhalten ausschlaggebend sind, sind daher sehr lokaler Natur.

	Kleine Zelle ($l=17,9\text{\AA}$)	Mittlere Zelle ($l=23,8\text{\AA}$)	Große Zelle ($l=30,4\text{\AA}$)
Schubmodul G (GPa)	$2,4 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$
Komp.-Modul K (GPa)	$9,2 \pm 0,9$	$8,6 \pm 0,8$	$9,0 \pm 0,9$

Tabelle 5.4: Vergleich der berechneten mechanischen Moduli für unterschiedliche Zelldimensionen ergibt keine signifikanten Abhängigkeiten.

Die Überschätzung der mechanischen Eigenschaften in der Simulation lässt sich daher nicht auf zu kleine Modellzellen oder zu kurze Polymerketten zurückführen. Es sei an dieser Stelle auch darauf hingewiesen, dass der Fehler quantitativer Natur ist, und das qualitative Verhalten des Modellsystems, etwa Konformationsänderungen während der Deformation nichtsdestotrotz repräsentativ für die molekularen Vorgänge in der Zelle ist.

Um den Einfluss von Temperatur und Entropieeffekten auf die Simulation zu demonstrieren, sei abschliessend noch ein einfaches Experiment angeführt. Hierzu wurde nach jedem Deformationsschritt eine kurze Molekuldynamik von wenigen Femptosekunden durchgeführt und wieder minimiert. Auf diese Weise wurde nicht nur ein neuer Zustand generiert, sondern ein ganzes Ensemble. Aus dem Ensemble wurde mit einem Monte Carlo Kriterium, das die potentielle Energiedifferenz zum vorangegangenen Zustand einbezieht, ein Zustand ausgewählt, mit dem der nächste Deformationsschritt durchgeführt wurde.

Die Dauer der Molekuldynamik ist willkürlich gewählt. Abbildung 5.16 zeigt den Verlauf der potentiellen Energie mit der Deformation für unterschiedliche Molekuldynamikzeiten zur Konstruktion der benachbarten Zustände. Je nach Dauer der Molekuldynamik lässt sich die Krümmung der potentiellen Energie über der Deformation beliebig einstellen, bis hin zu negativen Krümmungen bei $t=100\text{fs}$. Denkbar wäre, die Dauer der Molekuldynamik am tatsächlichen Ergebnis zu optimieren. Da dieses Vorgehen aber einer theoretischen Grundlage entbehrt, wird es an dieser Stelle nicht weiterverfolgt.

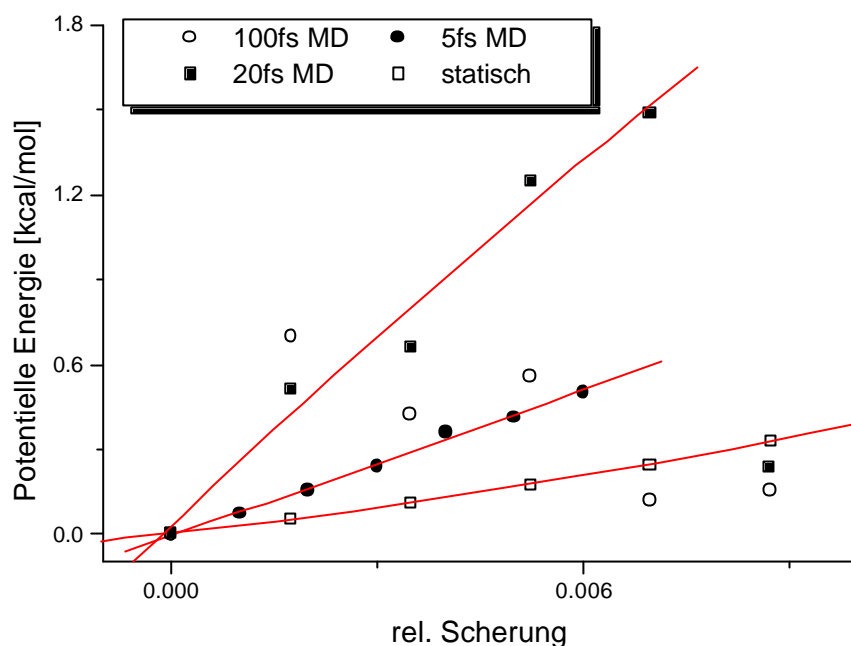


Abbildung 5.16: Verlauf der potentiellen Energie für verschiedene Molekulardynamikzeiten zur Erzeugung benachbarter Zustände. Während die statische Methode und die Variation mit 5 Femtosekunden ein quadratisches Ansteigen mit der relativen Scherung zeigen, verhalten sich die Simulationen mit längeren MD-Zeiten nicht mehr stabil, insofern als dass das System im Verlauf der Deformation in neue, energetisch günstigere Zustände relaxiert.

5.2.1.2 Fluktuationsmethode

Die Fluktuationsmethode wurde an dem Polyethersulfon Ensemble mit großen Modellzellen und den Polypropylen Modellzellen, die mit Professor Clarkes Software generiert und equilibriert wurden, durchgeführt. Bei dieser Methode handelt es sich um die Analyse von Gleichgewichtsfluktuationen der Zellparameter während einer Molekulardynamik bei konstantem Druck. Die elastischen Konstanten sind indirekt proportional zu Zeitmittelwerten von Produkten der Zellparameter. Um einen verlässlichen Mittelwert bilden zu können, muß eine ausreichend lange Molekulardynamik betrieben werden, in der Regel hundert Picosekunden.

Nach einer 200 Picosekunden andauernden Dynamik, die das System equilibrieren sollte, schloß sich eine 100 Picosekunden Dynamik bei konstantem äußerem Druck an, während der die Zellparameter kontinuierlich aufgezeichnet wurden. Der Druck berechnet sich aus Gleichung 2.5 für kinetischen Term und Virial sowie Gleichung 2.16, die die Auswirkungen der entfernten Wechselwirkungen aufsummiert.

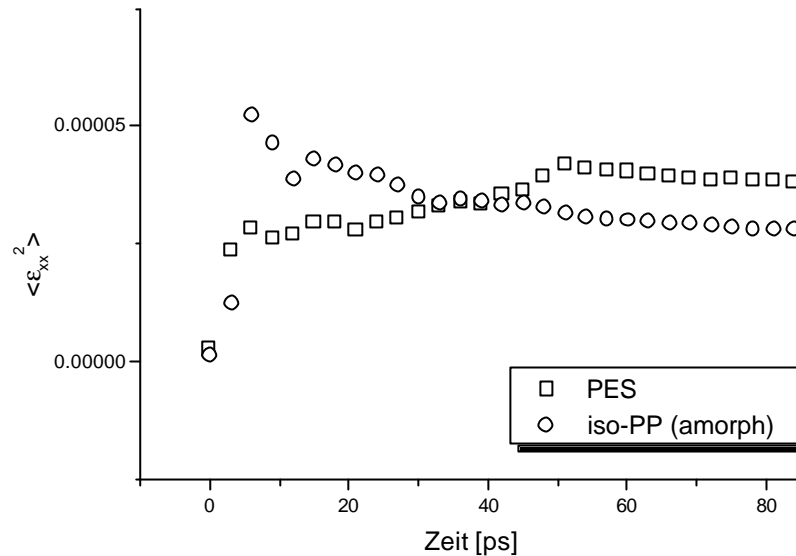


Abbildung 5.15: Konvergenz der Mittelwerte zu größeren Simulationszeiten. Bei gleichem Volumen ist das Verhältnis der asymptotischen Werte für die einzelnen Polymere indirekt proportional zu den entsprechenden elastischen Koeffizienten.

Mit Gleichung 3.18 läßt sich die elastische Koeffizientenmatrix aus den Mittelwerten der Produkte der Zellparameter berechnen. Diese gehen reziprok in die Formel ein, so daß stärkere Fluktuationsamplitude bei gleichen Zelldimensionen gleichbedeutend mit kleineren elastischen Koeffizienten ist. Abbildung 5.15 stellt die quadratische Fluktuation entlang der x-Achse im Verlauf der Mittelwertbildung dar. Daraus wird ersichtlich, daß amorphes Polyethersulfon kleineren elastischen Konstanten entlang dieser Achse besitzt als amorphes isotaktisches Polypropylen.

Die erheblichen Schwankungen während der ersten 10 Picosekunden sind darin begründet, daß noch keine ausreichende Anzahl Werte in die Berechnung des Mittelwerts einbezogen worden sind. Es liegt eine schlechte Statistik vor, die sich aber mit fortlaufender Simulationsdauer stetig verbessert. Die Schwankungen bis 50 Picosekunden werden dadurch hervorgerufen, daß die Modellzellen noch kein ausreichend gutes mechanisches Gleichgewicht erreicht haben. Dieses ist allerdings nötig, damit man mit einem empfindlichen Verfahren wie der Fluktuationsmethode aussagekräftige Anhaltspunkte auf die mechanischen Eigenschaften gewinnen kann. Letztendlich kann auch dieses Problem durch ausreichend lange Simulationszeiten beseitigt werden, so daß die Kurve am Ende der Molekulardynamik gegen die entsprechenden Grenzwerte konvergieren.

Auf diese Weise ergeben sich für isotaktisches Polypropylen die elastischen Koeffizienten aus den Mittelwerten der Produkte der Zellparameters über die Dauer der Molekulardynamiksimulation zu

$$C_{PP} = \begin{pmatrix} 4.8 & 2.1 & 2.3 & & & \\ 2.1 & 4.7 & 2.2 & & & \\ 2.3 & 2.2 & 4.7 & & & \\ & & & 1.3 & & \\ & & & & 1.1 & \\ & & & & & 1.2 \end{pmatrix} GPa \quad (5.1)$$

Entsprechend ergab sich für Polyethersulfon

$$C_{PES} = \begin{pmatrix} 3.8 & 1.3 & 2.2 & & & \\ 1.3 & 3.7 & 1.7 & & & \\ 2.2 & 1.7 & 4.0 & & & \\ & & & 1.3 & & \\ & & & & 1.0 & \\ & & & & & 0.9 \end{pmatrix} GPa \quad (5.2)$$

Die nicht aufgelisteten Nebendiagonalelemente lagen betragsmäßig allesamt im Bereich von wenigen Zehntel Gigapascal. Dies liegt im Rahmen des Fehlers und wird deshalb vernachlässigt. Aus der elastischen Koeffizientenmatrix lassen sich die entsprechenden isotropen Moduli berechnen. Für isotrop amorphe Systeme ist zu erwarten, dass die Nebendiagonalelemente $C_{ij} = C_{ji}$ und die Diagonalelemente $C_{11} = C_{22} = C_{33}$ und $C_{44} = C_{55} = C_{66}$ erfüllen. Diese Übereinstimmungen liegen in zufriedenstellendem Maße vor.

Die Ergebnisse sind im Vergleich mit anderen Methoden und dem Experiment in den Tabellen 5.5 und 5.6 dargestellt.

5.2.1.3 Subtraktionsmethode

Die Subtraktionsmethode wurde an den großen Modellzellen des ataktischen Polypropylens durchgeführt. Dabei wurden Elastizitätsmodul E und Querkontraktionszahl ν bestimmt, woraus sich im isotrop amorphen Fall wiederum alle weiteren mechanischen Kenngrößen ableiten lassen. Es wurden drei Dehnungen simuliert, jeweils entlang einer der drei Richtungen der kubischen Modellzellen. Die Auslenkung lag mit 0,2% im linear elastischen Bereich. Nach Gleichung 2.5 läßt sich dann der Spannungstensor \vec{P} aus einer Molekulardynamik berechnen und vom Spannungstensor des ungestörten Systems abziehen. Um die Poissonzahl ν zu bestimmen ist sicherzustellen, dass die Komponenten

von \vec{P} senkrecht zur Dehnungsrichtung verschwinden. Daher wurde zusätzlich in Schritten von 0,05% quer zur Dehnungsrichtung kontrahiert, so lange bis die lateralen Spannungskomponenten verschwinden. Die damit verknüpfte Spannung in Dehnungsrichtung zusammen mit der Auslenkung ($e = 0,2\%$) ergibt den Elastizitätsmodul, das Verhältnis von Querkontraktion zur Auslenkung die Poissonzahl.

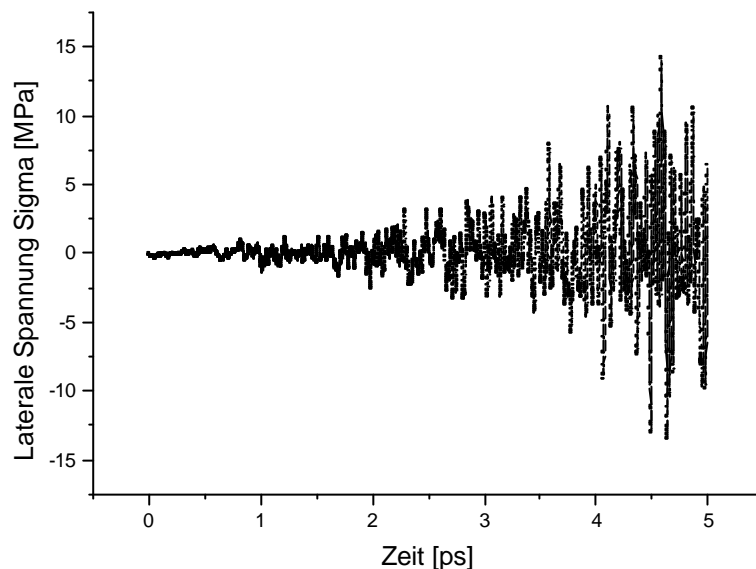


Abbildung 5.16: Mittleres Differenzsignal aus zehn Molekulardynamikläufen bei der Subtraktionsmethode. Bei der vorliegenden Querkontraktion von $-0,1\%$ und einer Deformation von $0,2\%$ verschwindet die laterale Spannung für amorphes isotaktisches Polypropylen.

Diese Vorgehensweise wurde an dem amorphen Polypropylensystem für jede Dehnungsrichtung zehnmal wiederholt. Anschliessend wurde der Mittelwert der Differenzen von gedehntem und ungestörtem System gebildet. Abbildung 5.16 zeigt einen solchen Mittleren Verlauf einer der beiden Spannungskomponente senkrecht zur Dehnungsrichtung, die bei einer Querkontraktion von $0,1\%$ gerade verschwindet. Durch die Korrelation der Ausgangskonfiguration von gestörtem und ungestörtem System ist der erste Teil des Signals frei von statistischem Rauschen. Die Korrelation verliert sich im weiteren Verlauf der Simulation.

Abbildung 5.17 zeigt den Verlauf von Längs- und Querspannungen gemittelt über alle drei Raumrichtungen. Bei $0,08\%$ Querkontraktion verschwindet die Querspannung. Die damit verbundene Längsspannung im Verhältnis zur Dehnung ($e = 0,2\%$) liefert den Elastizitätsmodul E . Das Verhältnis von Querkontraktion bei verschwindender lateraler Spannung zu Deformation liefert die Poissonzahl ν .

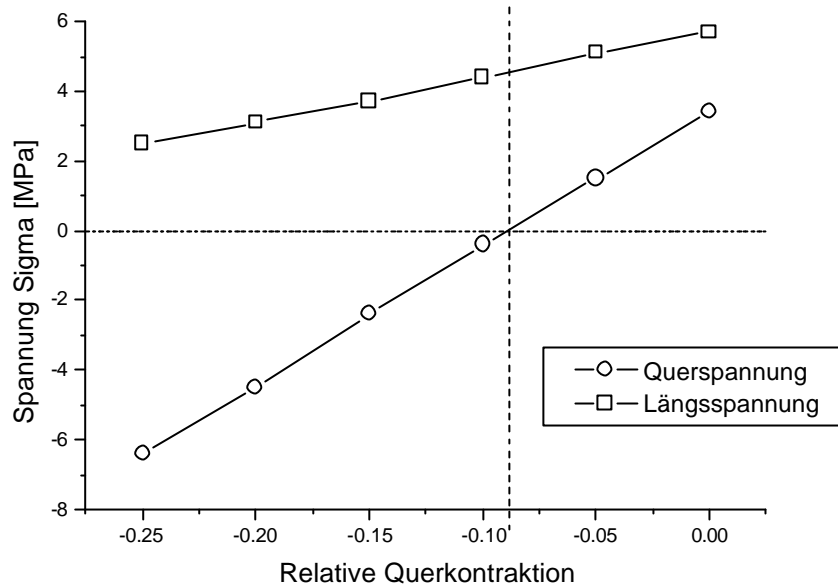


Abbildung 5.17: Deformations- und laterale Spannung in Abhängigkeit der Querkontraktion für amorphes ataktisches Polypropylen. Es wurde über alle Raumrichtungen gemittelt.

5.2.1.4 Simulationsergebnisse für amorphe Systeme

Die abschließenden Tabellen zeigen Experiment, statische bzw. erweiterte statische Methode sowie Fluktuations- und Subtraktionsmethode in der Gegenüberstellung für amorphes isotaktisches Polypropylen und amorphes Polyethersulfon. Es zeigt sich, dass die molekulardynamischen Methoden durchweg realistischere Modulwerte liefern.

Es zeigt sich eine deutliche Überschätzung der experimentell gemessenen mechanischen Moduli durch die statische Methode. Mögliche Gründe für diese Abweichungen wurden im vorangegangenen Abschnitt erläutert. Die molekulardynamischen Methoden erweisen sich als akkurater. Mit der Fluktuations- und Subtraktionsmethode können einige Modulwerte sehr gut wiedergegeben werden, zum Beispiel Schubmodul und E-Modul für beide Systeme, während andere stärker von den experimentellen Werten abweichen. Im Gegensatz zur statischen Methode sind molekulardynamische Methoden stark abhängig von der Größe der Modellzelle. Daher ist eine mögliche Erklärung für die Abweichungen, dass die Simulationszellen für diese Art von Untersuchungen noch nicht groß genug gewählt sind. Eine Vergrößerung war allerdings aus Gründen der Rechenkapazität nicht möglich.

Für die weiteren Berechnungen zu den teilkristallinen mechanischen Eigenschaften von isotaktischem Polypropylen werden die Ergebnisse der Subtraktionsmethode und der statischen Methode benutzt und wiederum einander gegenüber gestellt.

	Experiment [55]	Statische Simulation	Fluktuation	Subtraktion
Schubmodul G (GPa)	0,97	$2,8 \pm 0,3$	1,2	0,81
E-Modul E (GPa)	2,65	$7,6 \pm 2,2$	3,2	2,3
Komp.-Modul K (GPa)	3,4	$8,6 \pm 0,9$	3,1	5,1
Lamé Konst. I (GPa)	2,69	$5,8 \pm 0,6$	2,4	4,6
Poisson-Zahl ν	0,37	$0,35 \pm 0,07$	0,33	0,425

Tabelle 5.5: Mechanische Eigenschaften von amorphem Polypropylen aus dem Experiment verglichen mit verschiedenen Fluktuations- und Subtraktionsmethode sowie der statischen Methode.

	Experiment	Statische Methode	Fluktuationsmethode
Schubmodul G (GPa)	$0,9 \pm 0,05$	$2,4 \pm 0,2$	1,1
E-Modul E (GPa)	$2,5 \pm 0,4$	$6,6 \pm 2,0$	2,9
Komp.-Modul K (GPa)	$3,8 \pm 0,2$	$9,2 \pm 0,9$	2,4
Lamé Konst. I (GPa)	$3,2 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,7$	1,6
Poisson-Zahl ν	$0,39 \pm 0,04$	$0,38 \pm 0,08$	0,3

Tabelle 5.6: Berechnete mechanische Eigenschaften von Polyethersulfon mit der Fluktuationsmethode und der statischen Analyse verglichen mit experimentellen Daten.

5.2.2 Kristalline Strukturen

5.2.2.1 Statische Methode

Die kristalline **a** - und **b** -Modifikation des isotaktischen Polypropylens wurden molekularmechanisch mit der statischen Methode ohne Einbeziehung konformationsentropischer Beiträge gerechnet. Daher ist eine Überschätzung der Modulwerte zu erwarten. Molekulardynamisch wurde die **a** -Modifikation untersucht. Dabei wurde wiederum das Subtraktionsverfahren verwendet. Die mit dem MSI Programmpaket generierten Strukturen wurden zu diesem Zweck in das von Professor Clarke entwickelte Molekulardynamikprogramm konvertiert. Es zeigten sich hier Diskrepanzen zum Experi-

ment und anderen simulierten Resultaten. Aus Rechenzeitgründen wurde auf eine Analyse der **b** -Modifikation verzichtet.

Mit der statischen Methode wurden zunächst die mechanischen Eigenschaften der **a** -Phase modelliert. Unabhängig von den in Abschnitt 3.1 gefundenen Beziehungen für die elastischen Konstanten monokliner und hexagonaler Kristallzellen wurden jeweils alle 21 elastischen Konstanten durch entsprechende Deformationen simuliert. Damit hat man einen zusätzlichen Test der Symmetrie der generierten Zelle, was eine Fehlerabschätzung ermöglicht. Das Vorgehen zur Bestimmung der 21 elastischen Konstanten entspricht [58]: Es wurden die folgenden unterschiedlichen Simulationen vorgenommen:

- Uniaxiale Dehnung: $U_{pot} = \frac{1}{2} V_0 C_{ii} \mathbf{e}^2, \mathbf{e}_i = \mathbf{e}, 1 \leq i \leq 3$
- Scherung: $U_{pot} = \frac{1}{2} V_0 C_{ii} \mathbf{e}^2, \mathbf{e}_i = \mathbf{e}, 4 \leq i \leq 6$
- Biaxiale Dehnung: $U_{pot} = \frac{1}{2} V_0 (C_{ii} + C_{jj} + 2C_{ij}) \mathbf{e}^2, \mathbf{e}_i = \mathbf{e}_j = \mathbf{e}, 1 \leq i, j \leq 3, i \neq j$
- Zweikomp. Scherung: $U_{pot} = \frac{1}{2} V_0 (C_{ii} + C_{jj} + 2C_{ij}) \mathbf{e}^2, \mathbf{e}_i = \mathbf{e}_j = \mathbf{e}, 4 \leq i, j \leq 6, i \neq j$
- Scherstreckung: $U_{pot} = \frac{1}{2} V_0 (C_{ii} + C_{jj} + 2C_{ij}) \mathbf{e}^2, \mathbf{e}_i = \mathbf{e}_j = \mathbf{e}, 1 \leq i \leq 3, 4 \leq j \leq 6$

Daraus ließen sich die unabhängigen Koeffizienten der elastischen Koeffizientenmatrix bestimmen. Dabei wurde die Ausgangskonfiguration jeweils um einen Betrag $\Delta \mathbf{e}$ ausgelenkt. Auf diese Weise wurden für die ersten beiden Fälle drei, für die anderen fünf Punkte aufgenommen und harmonisch approximiert. was auf die elastische Koeffizientenmatrix $\vec{\vec{C}}$ führte. Für die **a** -Modifikation ergab sie sich zu

$$C_{ij, \alpha} = \begin{pmatrix} 14 & 4 & 2,2 & & & \\ & 4 & 21,6 & 8 & & \\ & 2,2 & 8 & 110 & & \\ & & & & 10,2 & \\ & & & & & 12 \\ & & & & & & 4 \end{pmatrix} \text{GPa} \quad (5.3)$$

Alle nicht aufgelisteten Nebendiagonalelemente waren vom Betrag her nur wenige Zentel Gigapascal groß und damit im Bereich des Fehlers der Simulation. Darunter fielen auch die Nebendiagonalelemente C_{16} , C_{26} und C_{36} , die in der monoklinen Kristallzelle von Null verschieden sein sollten. Die Besetzung der Matrix würde einer orthorhombischen Elementarzelle entsprechen, in der alle drei Winkel rechtwinkling sind. In diesem Fall sind die Nebendiagonalelemente C_{16} , C_{26} und C_{36} gleich Null. Da der Winkel $\mathbf{b} = 99,2^\circ$ nur wenig vom rechten Winkel abweicht, ist die wahrscheinlichste Erklärung für das fehlen dieser Nebendiagonalelemente, dass die Simulation nicht empfindlich genug ist, um diese kleinen Abweichungen zu erfassen. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei anderen Simulationen in der Literatur festgestellt [58, 86].

Die mechanischen Eigenschaften der \mathbf{a} -Modifikation waren Gegenstand frühere Forschungen. Ebenfalls wurden hier die Nebendiagonalelemente C_{16} , C_{26} und C_{36} als nur wenig von Null verschieden gemessen. In der schon im vorangegangenen Abschnitt angesprochenen Arbeit von Rutledge und Suter [86] wurde die Koeffizientenmatrix bestimmt zu

$$C_{ij, \alpha, \text{Rutledge}} = \begin{pmatrix} 13,4 & 6,2 & 10,1 & & & \\ 6,2 & 12,6 & 6,5 & & & \\ 10,1 & 6,5 & 62,4 & & & \\ & & & 5,2 & & \\ & & & & 5,4 & \\ & & & & & 3,5 \end{pmatrix} \text{GPa} \quad (5.4)$$

Verglichen mit den hier simulierten Daten ist, wie schon bei der statischen Simulation amorpher Systeme, eine Überschätzung der Modulwerte zu bemerken. Diese zeigt sich besonders deutlich in den Diagonalelementen. Rutledge und Suter arbeiteten in ihren Simulationen – abweichend von den durch Röntgenstrukturaufklärung gefundenen Parametern [78, 79] – mit Elementarzellen der Form $a = 0,642\text{nm}$, $b = 2,06\text{nm}$ $c = 0,652\text{nm}$, $\mathbf{b} = 97,5^\circ$, da sie eine, mit dem benutzten Kraftfeld möglichst stabile Elementarzelle generieren wollten. Dies kann für Unterschiede von Gleichung 5.3 zu Gleichung 5.4 verantwortlich zeichnen. Invertieren der \vec{C} -Matrix aus Gleichung 5.3, ergibt die Nachgiebigkeitsmatrix \vec{S} .

$$S_{ij,alpha} = \begin{pmatrix} 0.074 & -0.022 & 0.0002 & & & \\ -0.019 & 0.053 & -0.003 & & & \\ 0.0002 & -0.003 & 0.01 & & & \\ & & & 0.1 & & \\ & & & & 0.091 & \\ & & & & & 0.312 \end{pmatrix} \text{GPa}^{-1} \quad (5.5)$$

Nach Gleichung 3.9 ergeben sich die elastischen mechanischen Moduli und die damit verknüpften Poissonraten zu:

$$\begin{aligned} E_{11} &= \frac{1}{S_{11}} = 12,4 \text{ GPa} & E_{22} &= 19 \text{ GPa} & E_{33} &= 107 \text{ GPa} \\ G_{12} &= \frac{1}{S_{44}} = 3,2 \text{ GPa} & G_{13} &= 11 \text{ GPa} & G_{23} &= 10 \text{ GPa} \\ n_{12} &= -\frac{S_{12}}{S_{22}} = 0,42 & n_{13} &= -0,015 & n_{21} &= 0,27 \\ n_{23} &= 0,37 & n_{31} &= -0,002 & n_{32} &= 0,065 \end{aligned} \quad (5.6)$$

Das Auftreten von negativen Nebendiagonalelementen in der Nachgiebigkeitsmatrix und als Folge von negativen Poissonzahlen ist physikalisch nicht sinnvoll. Dieses Problem trat auch bei anderen Simulationen in der Literatur auf [58, 86], in denen die Nebendiagonalelemente der Nachgiebigkeitsmatrix ebenfalls unphysikalische Werte annahmen. Die Erklärung dafür ist, dass, neben einer möglicherweise schlecht optimierten Struktur – was hinsichtlich der Gegenüberstellung von berechneten und experimentellen Röntgendaten unwahrscheinlich ist - kleine Fehler im gewählten Kraftfeld sich bei den Nebendiagonalelementen besonders stark auswirken, während die Hauptdiagonale davon relativ unberührt bleiben. Aus diesem Grund wurde in der Literatur wie auch an dieser Stelle mit den Berechnungen, die im wesentlichen auf den Ergebnissen der Hauptdiagonalelemente beruhen, fortgefahren.

Experimentelle Vergleichswerte wurden aus ultraverstreckten Polypropylen Filmen gewonnen, die aufgrund der Probenpräparation eine starke Vorzugsorientierung aufweisen [88, 89]. Aus Verschiebung der Röntgenmaximas während konstanter Spannung konnte die Deformation der Elementarzelle berechnet und die Proportionalitätskonstanten E_{ii} zwischen Spannung und Deformation bestimmt werden. Die Messungen ergaben Werte von $E_{11} = 2,9 \text{ GPa}$, $E_{22} = 3,2 \text{ GPa}$ und $E_{33} = 41 \text{ GPa}$. Die

nachfolgende Tabelle zeigt die Gegenüberstellung der simulierten Werte mit experimentellen und simulierten Literaturdaten.

	sim. α -Mod.	sim. nach [86]	exp. nach [88, 89]
E_{11} [GPa]	12,4	10	2,9
E_{22} [GPa]	19	10	3,2
E_{33} [GPa]	107	50	41
G_{12} [GPa]	3,2	3,4	-
n_{12}	0.42	0.44	-
n_{21}	0.27	0.43	-

Tabelle 5.7: Berechnete mechanische Eigenschaften der Elementarzelle von isotaktischem Polypropylen (α -Modifikation) verglichen mit dem theoretischen und experimentellen Literaturwerten.

Die Abweichung der Simulationen vom Experiment dadurch zu erklären, dass ideale Kristallstrukturen simuliert wurden und die Simulation bei einer effektiven Temperatur von $T = 0K$ durchgeführt wurde [86]. Zudem ist die Bestimmung mechanischer Daten aus dem Röntgenexperiment mit großen Unsicherheiten behaftet, sodaß die ermittelten Ergebnisse meist nur qualitativ in der richtigen Größenordnung liegen [88].

Die Unterschiede zwischen den beiden Simulationen sind vor allem in E_{33} besonders auffällig. Diese Richtung ist parallel zu den Helices. Unterschiede in den kurzreichweitigen intramolekularen Kraftfeldparametern (Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionen) kommen hier besonders zum Tragen. Eine ähnliche Überschätzung lässt sich später bei der Subtraktionsmethode beobachten. Während die statische Methode mit der MSI Software und dem pcff Kraftfeld durchgeführt wurden, ist die Subtraktionsmethode auf Grundlage eines einfachen Kraftfelds für Polypropylen (siehe Anhang) zu einem ähnlichen Ergebnis gekommen.

Auf die gleiche Weise wurden die mechanischen Eigenschaften der **b**-Modifikation bestimmt. Nach obigem Verfahren wurde die elastische Koeffizientenmatrix $\vec{\vec{C}}$ abgeleitet zu

$$C_{ij,beta} = \begin{pmatrix} 36 & 28 & -6 & & & \\ 28 & 72 & -3,2 & & & \\ -6 & -3,2 & 126 & & & \\ & & & 21,8 & & \\ & & & & 19,2 & \\ & & & & & 26 \end{pmatrix} \text{GPa} . \quad (5.7)$$

Wiederum deutet das Auftreten negativer Nebendiagonalelemente auf Fehler in der Parametrisierung des Kraftfelds hin, da trotz wiederholten Optimierens der Röntgenstreucurve und Energieminieren der Struktur, keine Veränderung der elastischen Koeffizientenmatrix \vec{C} auftrat.

Durch Invertieren folgt die Nachgiebigkeitsmatrix \vec{S} zu

$$S_{ij,beta} = \begin{pmatrix} 0.043 & -0.017 & 0.0002 & & & \\ -0.017 & 0.023 & -0.001 & & & \\ 0.0002 & -0.001 & 0.008 & & & \\ & & & 0.06 & & \\ & & & & 0.07 & \\ & & & & & 0.039 \end{pmatrix} \text{GPa}^{-1} . \quad (5.8)$$

Ein weiteres Indiz dafür, dass die Modellstruktur nicht optimal ist, ist die fehlende Übereinstimmung der symmetriebedingten Identitäten für die hexagonale Struktur. Für die Nachgiebigkeitsmatrix einer hexagonalen Kristallzelle muss gelten

$$S_{13} = S_{23} \text{ und } S_{11} = S_{22} \text{ und } S_{66} = 2(S_{11} - S_{12}), \quad (5.9)$$

was offensichtlich in allen drei Fällen nicht erfüllt ist. Folglich sind die abgeleiteten mechanischen Eigenschaften für die **b**-Modifikation nur bedingt aussagekräftig. Da weder experimentelle noch simulierte Vergleichswerte aus der Literatur vorlagen, läßt sich leider keine Aussage über den Grad der Abweichungen treffen.

Die elastischen mechanischen Moduli der **b**-Modifikation folgen nach Gleichung 3.9 zu:

$$\begin{aligned} E_{11} &= 22,8 \text{ GPa} & E_{22} &= 44,6 \text{ GPa} & E_{33} &= 125 \text{ GPa} \\ G_{12} &= 16,6 \text{ GPa} & G_{13} &= 14,2 \text{ GPa} & G_{23} &= 25,8 \text{ GPa} \\ n_{12} &= 0,41 & n_{13} &= -0,23 & n_{21} &= 0,23 \\ n_{23} &= 0,06 & n_{31} &= -0,04 & n_{32} &= 0,02 \end{aligned} \quad (5.10)$$

Abschliessend ist zu sagen, dass die Simulation mit der statischen Methode wiederum zu einer Überschätzung der elastischen Koeffizienten und Moduli führt, wie es auch schon für die amorphen Systeme beobachtet wurde. Die Resultate der Simulation von Rutledge und Suter liessen sich nicht reproduzieren. Trotz Überschätzung sollen die Resultate zur Berechnung teilkristalliner mechanischer Eigenschaften von Polypropylen herangezogen werden, um sie denen der Subtraktionsmethode gegenüberstellen zu können. Durch diese Gegenüberstellung läßt sich eine klare Aussage treffen, welche Simulationsmethode besser zur Prognose elastischer mechanischer Eigenschaften von Polymeren geeignet ist.

Es bleibt anzumerken, daß nach vorliegendem Kenntnisstand keine experimentellen Werte existieren – was hauptsächlich auf Präparationsschwierigkeiten zurück geht, da Reinphasen dieser Modifikation nicht gewonnen werden können – und somit eine Überprüfung der Richtigkeit dieser Resultate nur durch Reflexlagenanalyse oder indirekt durch Vergleich des Moduls des teilkristallinen Polymeren aus den mikromechanischen Modellen mit den experimentellen Meßwerten möglich ist. Somit stellen Simulationen gegenwärtig die einzige Möglichkeit dar, entsprechende Daten zu erhalten. Dies ist insbesondere von Interesse, da diese mechanischen Parameter für ingenieurtechnische Simulationen (Finite-Elemente-Methoden) wie Spritzgußsimulationen von großer Relevanz sind und bislang nur grob abgeschätzt werden konnten.

5.2.2.2 Subtraktionsmethode

Neben den molekularmechanischen Untersuchungen wurde auch die Subtraktionsmethode auf die kristalline *a* -Modifikation des Polypropylens angewandt. Als System wurde die zwölf Helices zu jeweils neun Monomeren umfassende Elementarzelle aus Abbildung 5.9 herangezogen. Mit der Subtraktionsmethode wurden drei Deformationen simuliert: Jeweils die Dehnung entlang einer der drei Achsen der monoklinen Kristallzelle.

Zunächst sollen die Elastizitätsmoduli E_{ii} und die Querkontraktionszahlen ν_{ij} berechnet werden. Die Vorgehensweise war wie folgt: Nach einer Deformation um 0,5% für jede der drei Achsen wurde wie schon im amorphen Falle schrittweise in Querrichtung kontrahiert. Dies wurde jeweils entlang einer der lateralen Achsen durchgeführt, während die andere unverändert blieb. Der Zustand verschwindender lateraler Spannungen entlang beider Achsen wurde dann durch lineare Regression ermittelt.

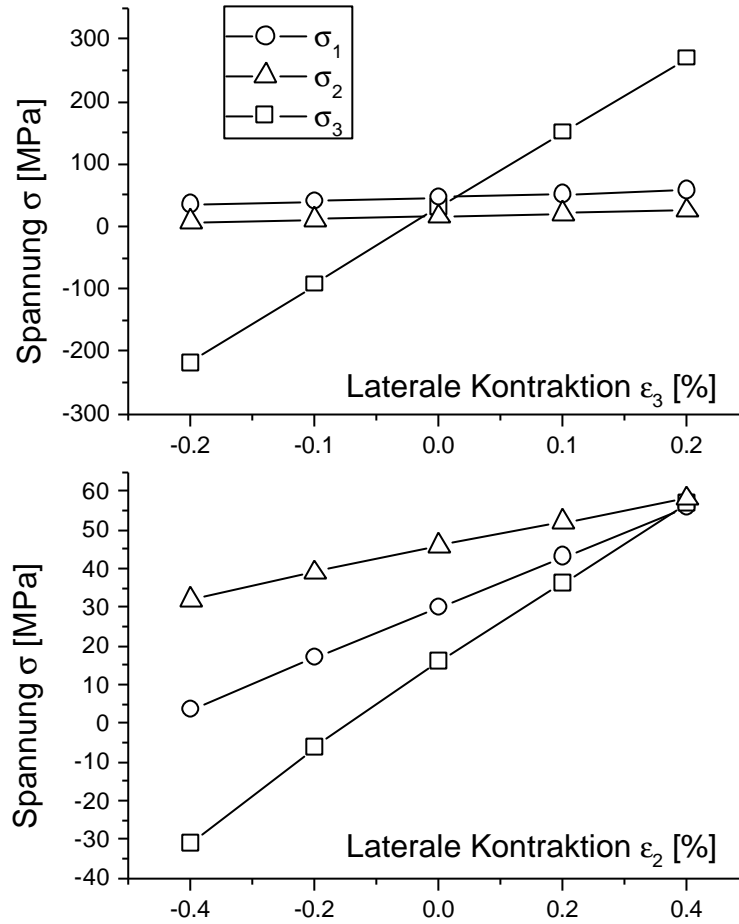


Abbildung 5.18: Deformations- und laterale Spannung in Abhängigkeit der Querkontraktion für kristallines is-o-taktisches Polypropylen. Es wurde in x-Richtung quer zu den Helices um 0,5% deformiert und anschliessend jeweils entlang einer der lateralen Achsen kontrahiert.

Die beiden Spannungs-Dehnungs-Diagramme aus Abbildung 5.18 zeigen das Verhalten der Kristallzelle, die um $\epsilon_1 = 0,5\%$ deformiert wurde. Das obere Diagramm zeigt die lineare Abhängigkeit der Spannungen σ_1 , σ_2 und σ_3 von ϵ_3 mit $\epsilon_2 = 0$. Das untere Diagramm zeigt die Abhängigkeit von ϵ_2 mit $\epsilon_3 = 0$. (ϵ_1 und ϵ_2 sind Dehnungen senkrecht zu den Helices, ϵ_3 Dehnung parallel zu den Helices.) Durch lineare Regression läßt sich der Zustand verschwindender Querspannungen σ_2 und σ_3 bestimmen. Es gilt:

$$\begin{aligned} \sigma_2 &= \sigma_2(0) + d_2 \tilde{\epsilon}_2 + g_2 \tilde{\epsilon}_3 = 0 \\ \sigma_3 &= \sigma_3(0) + d_3 \tilde{\epsilon}_2 + g_3 \tilde{\epsilon}_3 = 0 \end{aligned} \quad (5.11)$$

$\mathbf{d}_{2,3}$ und $\mathbf{g}_{2,3}$ sind die Steigungsfaktoren der Geraden wie sie aus Abbildung 5.18 ermittelt werden können. $\mathbf{s}_{2,3}(0)$ ist die Spannung, die für $\mathbf{e}_2 = \mathbf{e}_3 = 0$ und $\mathbf{e}_1 = 0,5\%$ vorliegt. Daraus lassen sich die Werte $\tilde{\mathbf{e}}_2$ und $\tilde{\mathbf{e}}_3$ berechnen, für die \mathbf{s}_2 und \mathbf{s}_3 zu Null verschwinden. Es folgt dann sofort

$$\mathbf{s}_1 = \mathbf{s}_1(0) + \mathbf{d}_1 \tilde{\mathbf{e}}_2 + \mathbf{g}_1 \tilde{\mathbf{e}}_3 = 0 \quad (5.12)$$

\mathbf{d}_1 und \mathbf{g}_1 sind wiederum die Steigungsfaktoren der Geraden wie sie aus Abbildung 5.18 ermittelt werden können. Aus dem Quotienten von Spannung und Dehnung bei verschwindender Querspannung folgt der Elastizitätsmodul zu

$$E_{11} = \frac{\mathbf{s}_1}{\mathbf{e}_1} = 8,9 GPa \quad (5.13)$$

Die damit verbundenen Poissonzahlen lassen sich ebenfalls berechnen:

$$\mathbf{n}_{12} = -\frac{\tilde{\mathbf{e}}_2}{\mathbf{e}_1} = 0,3 \text{ und } \mathbf{n}_{13} = -\frac{\tilde{\mathbf{e}}_3}{\mathbf{e}_1} = 0,07 \quad (5.14)$$

Verglichen mit den Ergebnissen der statischen Methode liegt beim Elastizitätsmodul gute Übereinstimmung vor. Die Poissonzahlen weichen von den vorherigen Resultaten ab, liegen jedoch in vernünftigen Bereichen.

Abbildung 5.19 zeigt den gleichen Sachverhalt für Deformation längs der Helixachsen, d.h. in z -Richtung. Wiederum wurde für jeden Datenpunkt über die Differenzsignale von zehn Molekulardynamikläufen gemittelt. Allerdings zeigt sich hier eine deutliche Überschätzung der linearen Antwort. Auf die gleiche Weise wie zuvor folgt:

$$E_{33} = 119 GPa, \mathbf{n}_{31} = 0,24 \text{ und } \mathbf{n}_{32} = 0,24 \quad (5.15)$$

Es ist nicht klar, was die Überschätzung von E_{33} um einen Faktor Zwei im Vergleich zu den anderen Simulationen dieser Arbeit und in der Literatur verursacht. Verglichen mit dem Experiment ist eine Überschätzung in allen Werten um den Faktor 3 zu beobachten. Dies wirft die Frage auf, ob lediglich eine Überschätzung von E_{33} vorliegt, und die Verhältnisse in E_{11} und E_{22} richtig

wiedergegeben werden, oder ob eine generelle Überschätzung vorliegt, wobei allerdings die relativen Verhältnisse richtig erfasst sind. Letzteres könnte mit der Kraftfeldparametrisierung zutun haben. Trotz Bemühungen in der Modifikation des Kraftfelds (Variation der Parameter für das Torsionspotential um 10%), konnte dieses Problem nicht gelöst werden.

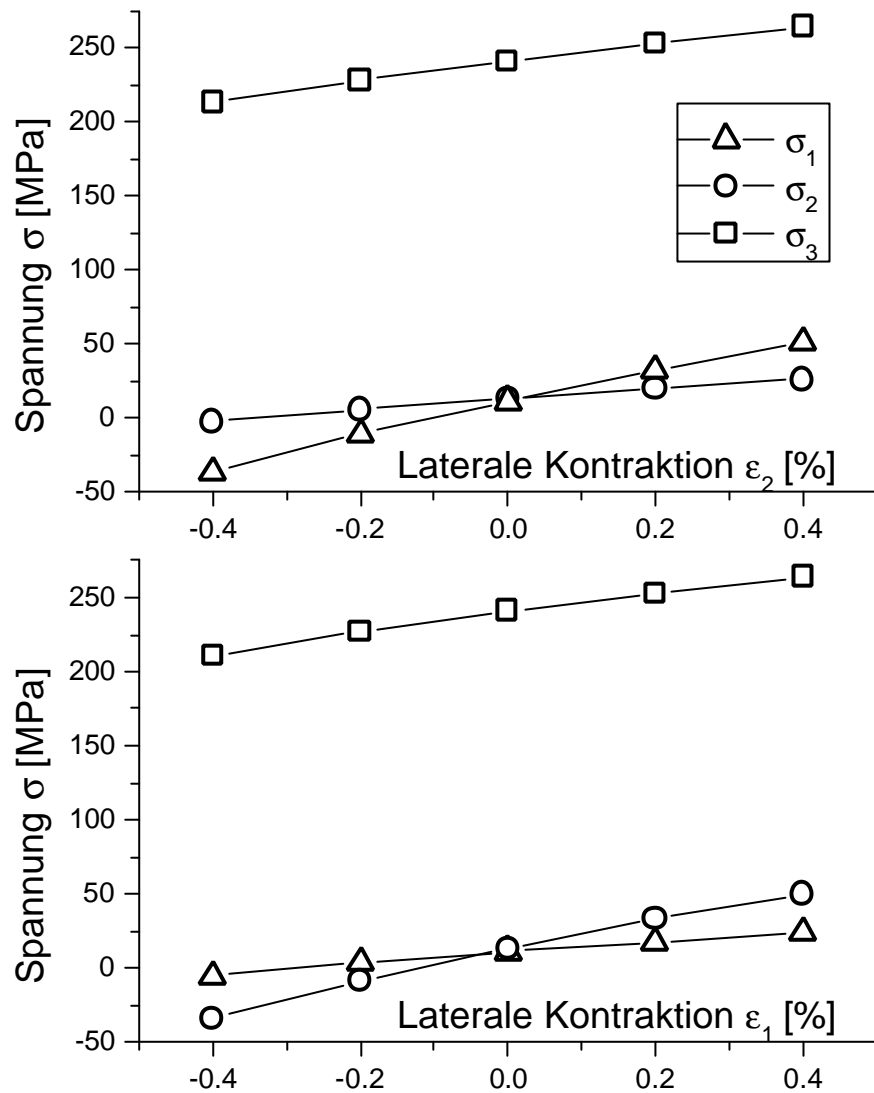


Abbildung 5.19: Deformations- und laterale Spannung in Abhängigkeit der Querkontraktion für kristallines is-o-taktisches Polypropylen. Es wurde in z-Richtung entlang der Helices um 0,5% deformiert und anschliessend jeweils entlang einer der lateralen Achsen kontrahiert.

Die Schubmoduli G_{12} , G_{13} und G_{23} wurden durch Schersimulationen bestimmt. Zunächst wird die Achse parallel zu den Helices gekippt, um den Modul G_{12} zu berechnen. Dabei wird das Differenzsi-

gnal der Spannung bei sukzessiver Scherung um den Winkel $\Delta g = 0,001$ ermittelt und gegen g aufgetragen. Abbildung 5.20 zeigt das entsprechende Spannungs-Dehnungs-Diagramm.

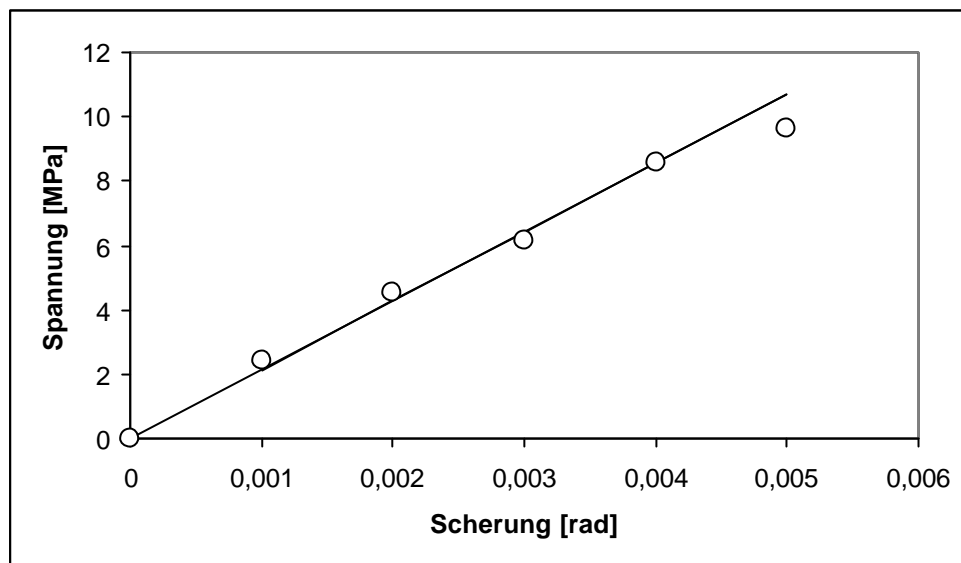


Abbildung 5.20: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für Scherspannung in der Ebene senkrecht zu den Helices.

Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden folgt der Schubmodul $G_{12} = 2,14 GPa$.

Auf die gleiche Weise wurden die Schubmoduli für Scherung entlang der beiden anderen Achsen simuliert. Abbildung zeigt den Verlauf exemplarisch für Scherung parallel zu den Helices.

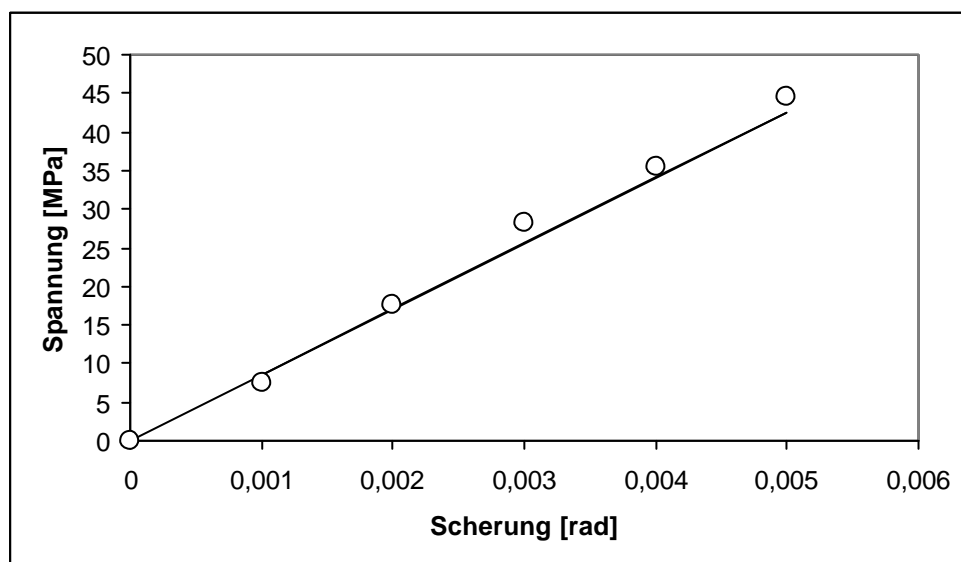


Abbildung 5.21: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für Scherspannung in der Ebene parallel zu den Helices.

Die Moduli ergeben sich aus der Ausgleichsgerade zu $G_{13} = 8,52 \text{ GPa}$ und $G_{23} = 7,9 \text{ GPa}$.

Tabelle 5.8 faßt die Ergebnisse aus statischer Simulation und Subtraktionsmethode für die **a** - Modifikation zusammen und vergleicht sie mit dem Experiment. Es fällt auf, dass die Subtraktionsmethode die experimentellen Ergebnisse etwa um einen Faktor Drei überschätzt. Ausserdem ist die Übereinstimmung in der Simulation von E_{33} bei statischer und Subtraktionsmethode zu beobachten. Dies ist umso erstaunlicher, als dass beide mit verschiedenen Kraftfeldern gearbeitet haben, sodass ein systematischer Fehler unwahrscheinlich ist.

	Statische Methode	Subtraktion	exp. nach [88, 89]
E_{11} [GPa]	12,4	8,9	2,9
E_{22} [GPa]	19	9,1	3,2
E_{33} [GPa]	107	119	41
G_{12} [GPa]	3,2	2,14	-
ν_{12}	0.42	0,3	-
ν_{21}	0.27	0,31	-

Tabelle 5.8: Berechnete mechanische Eigenschaften der Elementarzelle von isotaktischem Polypropylen (α -Modifikation) verglichen mit experimentellen Literaturwerten.

Im folgenden werden aus den Ergebnissen beider Simulationsverfahren jeweils separat die teilkristallinen mechanischen Eigenschaften von Polypropylen berechnet und einander gegenüber gestellt.

Aus zwei Gründen wurde hier auf das Modellieren der **g** -Modifikation verzichtet. Zum einen ist es bislang noch nicht gelungen, eine thermodynamisch stabile energieoptimale Konfiguration zu generieren [80], so daß ein Vortasten in diesen kristallographisch anspruchsvollen Bereich den Rahmen dieser Arbeit verlassen würde. Zum anderen deutet die Röntgenstruktur des hier untersuchten Hostalens nicht auf eine Anwesenheit von **g** -Phase hin. Lediglich **a** - und **b** -Modifikation wurden im Verhältnis 3:1 nachgewiesen.

Für die nachfolgenden Berechnungen wurden die Ergebnisse der statischen und der Subtraktionsmethode herangezogen. Die Subtraktionsmethode erwies sich bislang bis auf den E_{33} Modul der Kristallzelle als akkurater in den Ergebnissen. Hier stand allerdings nur die **a** - Modifikation zur Be-

rechnung der teilkristallinen Eigenschaften zur Verfügung, während die statische Methode mit beiden im Verhältnis 3:1 gerechnet wurde.

5.2.3 Mikromechanisches Modell für teilkristalline Strukturen

Mit den in Kapitel 3.3 beschriebenen mikromechanischen Modellen lassen sich die mechanischen Eigenschaften teilkristalliner Strukturen – im folgenden Falle des zuvor experimentell charakterisierten isotaktischen Polypropylens – beschreiben. Die Rechnungen werden für isotrope Morphologie durchgeführt. Eine Untersuchung anisotroper Verhältnisse verbunden mit der entsprechenden experimentellen Charakterisierung bleibt nachfolgenden Arbeiten vorbehalten.

Zunächst sollen die elastischen Kenngrößen des teilkristallinen Polymers aus den Simulationsergebnissen der Subtraktionsmethode berechnet werden. Grundlage dieser Simulation war eine Modellzelle der **a**-Modifikation. Diese bildet nach den experimentellen Befunden den Hauptteil des tatsächlichen Polymers. Der *E*-Modul in Lamellenrichtung ergibt sich als Mittelwert der beiden Moduli der Kristallzelle senkrecht zu den Helices, d.h. E_{11} und E_{22} .

$$E_{\parallel,L} = \frac{E_{11} + E_{22}}{2} = 9,0 GPa \quad (5.16)$$

Für den *E*-Modul senkrecht zur Lamellenrichtung ergibt das in Kapitel 3.3.1 abgeleitete Lamellenmodell mit Parallelschaltung der unterschiedlichen Orientierungen nach Integration von Gleichung 3.24

$$E_{\perp,L} = \int_0^{2\pi} E(\mathbf{a}) d\mathbf{a} = 34,6 GPa \quad (5.17)$$

Weiterhin geht in das mikromechanische Modell der *G*-Modul für Scherung senkrecht zu den Helices ein. Dieser ergibt sich ebenfalls aus der Parallelschaltung über die unterschiedlichen Orientierungen, wobei über die Moduli G_{12} und G_{13} gemittelt wird.

$$G_L = \int_0^{2\pi} G(\mathbf{a}) d\mathbf{a} = 2,67 GPa \quad (5.18)$$

Die Poissonzahlen für Dehnung senkrecht zu den Helices und Querkontraktion senkrecht zu den Helices (\mathbf{n}_{12} und \mathbf{n}_{21}) folgen zu

$$\mathbf{n}_{12} = 0,3, \mathbf{n}_{21} = 0,31 \quad (5.19)$$

G_L ist der G -Modul der Lamelle für Scherung in Lamellenrichtung. Das Modell geht davon aus, dass Querkontraktion in Helixrichtung für die Querkontraktion der Lamelle bei Zug längs der Lamelle vernachlässigbar ist.

Um nun eine unidirektionale Schicht bestehend aus unidirektional orientierten Lamellen in einer amorphen Matrix berechnen zu können, sind zusätzlich die amorphen elastischen Eigenschaften isotaktischen Polypropylens sowie der Anteil kristalliner Phase (Lamellen) im Sphärolithen erforderlich. Die elastischen Kenngrößen folgen aus Tabelle 5.5. Der Kristallinitätsgrad folgt aus den Röntgenweitwinkelmessungen zu

$$\Phi_{krist} = 0,54 \quad (5.20)$$

Nun können die mechanischen Moduli und Poissonzahlen der unidirektional orientierten Schicht nach Gleichung 3.27 berechnet werden. Dazu müssen zunächst die Geometriefaktoren \mathbf{x} und \mathbf{h} berechnet werden, mit dem entsprechenden Länge zu Dicke und Breite zu Dicke Verhältnis ($l/d=100$, $b/d=20$), wie es in Abschnitt 3.3 abgeschätzt wurde. Damit ergibt sich für die mechanischen Eigenschaften der Schicht:

$$\begin{aligned} E_{11,u} &= 5,82GPa, \quad E_{22,u} = 17,35GPa, \quad G_{12,u} = 1,47GPa \\ \mathbf{n}_{12,u} &= 0,36, \quad \mathbf{n}_{21,u} = 0,36 \end{aligned} \quad (5.21)$$

Aus diesen Werten läßt sich der Steifigkeitstensor für uniaxial orientierte Lamellen in amorpher Matrix mittels des Gleichungssatzes 3.30 aufstellen.

$$\vec{\tilde{C}}_a = \begin{pmatrix} 6,7 & 2,4 & & \\ 2,4 & 19,9 & & \\ & & & 1,5 \end{pmatrix} GPa \quad (5.22)$$

Hieraus sollen die Sphärolithmoduli abgeleitet werden. Im isotropen Fall sind dazu lediglich die Invarianten U_1 und U_5 der Steifigkeitsmatrix erforderlich (vgl. Gleichung 3.31).

$$U_1 = 11,3GPa, \quad U_5 = 3,5GPa \quad (5.23)$$

Hieraus lassen sich nach Halpin und Kardos (Gleichungen 3.34) die mittleren Moduli für den Sphärolithen berechnen.

$$\begin{aligned}\overline{E}_{a,sub} &= 9,7GPa, \quad \overline{G}_{a,sub} = 3,5GPa, \quad \overline{K}_{a,sub} = 13,5GPa, \\ \overline{n}_{a,sub} &= 0,38\end{aligned}\quad (5.24)$$

Neben der Subtraktionsmethode existieren auch Simulationsergebnisse aus der statischen Methode. Mit diesen lassen sich für die **a**-Modifikation ebenfalls die mechanischen Eigenschaften des teilkristallinen Polymers berechnen. Ein analoger Rechengang liefert

$$\begin{aligned}\overline{E}_b &= 11,4GPa, \quad \overline{G}_b = 4,0GPa, \quad \overline{K}_b = 29,6GPa, \\ \overline{n}_b &= 0,43\end{aligned}\quad (5.25)$$

Mit den Ergebnissen der statischen Methode lassen sich auch die elastischen Eigenschaften für Sphärolithen der **b**-Modifikation berechnen. In diesem Fall folgt:

$$\begin{aligned}\overline{E}_b &= 19,8GPa, \quad \overline{G}_b = 7,0GPa, \quad \overline{K}_b = 45,8GPa, \\ \overline{n}_b &= 0,43\end{aligned}\quad (5.26)$$

Mit den Ergebnissen der statischen Methode kann weiterhin noch ein besserer Vergleich mit dem Experiment hergestellt werden, indem die mechanischen Eigenschaften mittels einfacher Kombination der Ergebnisse für **a**- und **b**-Phase durch ein Parallelmodell berechnet. Dabei gilt das experimentell ermittelte Verhältnis $\Phi_a : \Phi_b = 3 : 1$.

$$\begin{aligned}\overline{G} &= \Phi_a \overline{G}_a + \Phi_b \overline{G}_b = 4,6GPa, \\ \overline{E} &= \Phi_a \overline{E}_a + \Phi_b \overline{E}_b = 13,4GPa, \\ \overline{K} &= \Phi_a \overline{K}_a + \Phi_b \overline{K}_b = 33,6GPa.\end{aligned}\quad (5.27)$$

Verglichen mit dem experimentellen Wert für den Schubmodul $G_{exp} = 1,7GPa$ und den Elastizitätsmodul $E_{exp} = 5,0GPa$ liefern die Ergebnisse der Subtraktionsmethode mit knapp 50% Überschätzung die geringeren Abweichungen. Auch hier zeigt sich, dass die Ergebnisse der statischen Methode für eine quantitative Vorhersage der mechanischen Eigenschaften nicht geeignet

ist. Eine Erklärung für die Abweichung der Prognosen vom Experiment ist daher auch die Unsicherheit der Simulation, die bspw. aus Strukturannahmen oder der Qualität des Kraftfelds rührt. Weitere Ursachen für die Abweichungen liegen im mikromechanischen Modell selbst begründet. In diesem wurden keine Grenzflächeneffekte berücksichtigt oder Deformationen der Sphärolithe, wie sie bei vollständiger Raumfüllung auftreten. Auch eine anisotrope Kristallverteilung in den Sphärolithen (z.B. Sekundärkeimbildung) geht nicht in das Modell ein. Die amorphe Phase zwischen den Lamellen wurde isotrop angenommen und ihre Grenzflächen zu den Lamellen nicht berücksichtigt. Dies ist eine Vereinfachung, da die amorphe Phase zwischen den Lamellen sicherlich eine Orientierung und höhere mechanische Kennwerte besitzt (Stichwort: Tie-Moleküle). Ein Einfluß der Orientierung wurde ebenfalls vernachlässigt, obwohl die Intensitätsverschiebung in Richtung des 040-Reflexes auf eine Vorzugsorientierung der Kristallzellen in der Probe hindeutet. Zu erwähnen bleibt, dass die Abweichung größer ausgefallen wäre, wenn der E -Modul senkrecht zur Lamelle ($E_{\perp,L}$) und der G -Modul der Lamelle (G_L) mit der ursprünglichen arithmetischen Mittelung nach Kardos und Raisonni berechnet worden wäre.

Tabelle 5.9 vergleicht abschliessend noch einmal die berechneten Werte mit den experimentell gemessenen Resultaten.

	Simulation, subtrakt.	Simulation, statisch	Experiment
Elastizitätsmodul E (GPa)	9,7	13,4	5,0
Schubmodul G (GPa)	3,5	4,6	1,7
Kompressionsmodul K (GPa)	13,5	33,6	-

Tabelle 5.9: Vergleich zwischen den berechneten Ergebnissen aus Simulation und mikromechanischen Modellen mit den experimentell gemessenen.

Abschliessend bleibt anzumerken, daß die atomistische Simulation in Verbindung mit mikromechanischen Modellen im Falle der Subtraktionsmethode zu einer zufriedenstellenden Übereinstimmung mit den experimentell gemessenen mechanischen Eigenschaften teilkristallinen isotaktischen Polypropylens führt.

5.3 Simulation größerer Deformationen

Die bisher berechneten elastischen Moduli ergaben sich aus den zwischenmolekularen Potentialen. Es traten keine intramolekularen Konformationsänderungen auf. Letztere sind bei größeren Deformationen zu erwarten und vermutlich die Ursache für nicht-Hooke'sches reversibles Verhalten der Spannungs-Dehnungs-Kurve (vgl. Abbildung 3.12).

Deformationen von einigen Prozent führen zu nicht-Hooke'schem Verhalten. Die potentielle Energie weicht von der quadratischen Abhängigkeit von der Deformation ab. In der Simulation läßt sich das nicht-Hooke'sche Verhalten an intramolekularen Konformationsänderungen festmachen. Damit α -schließt das System unter äußerer Spannung energiegünstigere Zustände.

Die Veränderung der periodischen Randbedingungen bringen einen Zwang in das System ein, dem es nachzugeben versucht. Dies bedeutet, daß sich die Konformationen verändern und ein immer größeres Gebiet des Konformationsraums abgetastet wird. Zunächst geschieht dies, indem sich intramolekular die Position der Ketten zueinander verändert. Da in der lokalen Umgebung des energetischen Minimums, aus dem heraus die Deformation begonnen wird, viele weitere Minimalzustände existieren, wird im weiteren Verlauf der Deformation ein Punkt erreicht, an dem die potentielle Energie nicht weiter mit der Deformation anwächst, sondern in ein neues Energieminimum abfällt. Damit können intramolekulare Konformationsänderungen verbunden sein. Das Einbringen von Deformationsenergie ermöglicht auf diese Weise Übergänge über Energiebarrieren, wodurch neue Gebiete des Phasenraums erschlossen werden. Aufgrund dieser Tatsache befindet sich das glasig eingefrorene Polymere eigentlich in einem metastabilen Gleichgewicht, aus dem es durch überschreiten von Barrieren in ein neues (metastabiles) Gleichgewicht gelangt.

5.3.1 Konformationsänderungen

Zwei der im vorangegangenen untersuchten Ensemble amorphen Polyethersulfons (mittlere und große Zellen) werden nun zur Simulation größeren Deformationen herangezogen. Das kleine Ensemble mit fünf Ketten zu drei Monomeren wird an dieser Stelle nicht behandelt, da sich während der Simulation zeigte, dass in diesen Systemen die Kettenenden maßgeblich das Verhalten bei größeren Deformationen beeinflussten. Dies ist nicht repräsentativ für das makroskopische System, da hier die Endgruppendichte bei einem Polymerisationsgrad von 10^4 bis 10^6 verschwindend gering ist.

In Abschnitt 4.4 wurden die Begriffe „undeformierter Zustand“, „aktivierter Zustand“ und „relaxierter Zustand“ eingeführt. Sie lassen sich am Verlauf der potentiellen Energie mit der Deformation

feststellen. Zwischen undeformiertem und aktiviertem Zustand treten nur intermolekulare Änderungen in der Modellzelle auf. Vom aktivierten zum relaxierten Zustand treten intramolekulare Konformationsänderungen auf, die stets mit einem Gewinn an potentieller Energie verbunden sind.

Im folgenden soll zunächst die potentielle Energie in Abhängigkeit der Deformation untersucht werden, anschliessend die Änderung der virtuellen Torsionswinkel zwischen aktiviertem und relaxiertem Zustand. Durchgeführt wurden sowohl Scher- als auch Dehnungssimulationen. Es zeigte sich bei beiden qualitativ das gleiche Verhalten. Jedoch traten Konformationsänderungen in den Ketten während Scherung schon bei kleineren Deformationen auf, als während Dehnung. Auch waren mittlerer Energiegewinn und mittlere Konformationsänderung bei Scherung geringer.

Zunächst soll der Verlauf der potentiellen Energie bei Dehnung und Scherung untersucht werden. Die beiden Ensemble amorpher Polyethersulfons, die untersucht wurden, unterschieden sich in der Größe der Modellzellen ($l_{medium} = 23,8\text{\AA}$ und $l_{large} = 30,4\text{\AA}$) und der Anzahl der Ketten von einer bzw. fünf Ketten zu je 20 Monomeren. Auf diese Weise wurde Abhängigkeit des Deformationsverhaltens von Kettenanzahl und Kettenlänge untersucht.

Abbildung 5.22 zeigt den Verlauf von Dehnexperimenten an den fünf Modellzellen des mittleren Ensembles, mit einer Kette zu zwanzig Monomeren. Bei der Dehnung wurde die Querkontraktion gemäß der zuvor berechneten Poissonzahl durchgeführt.

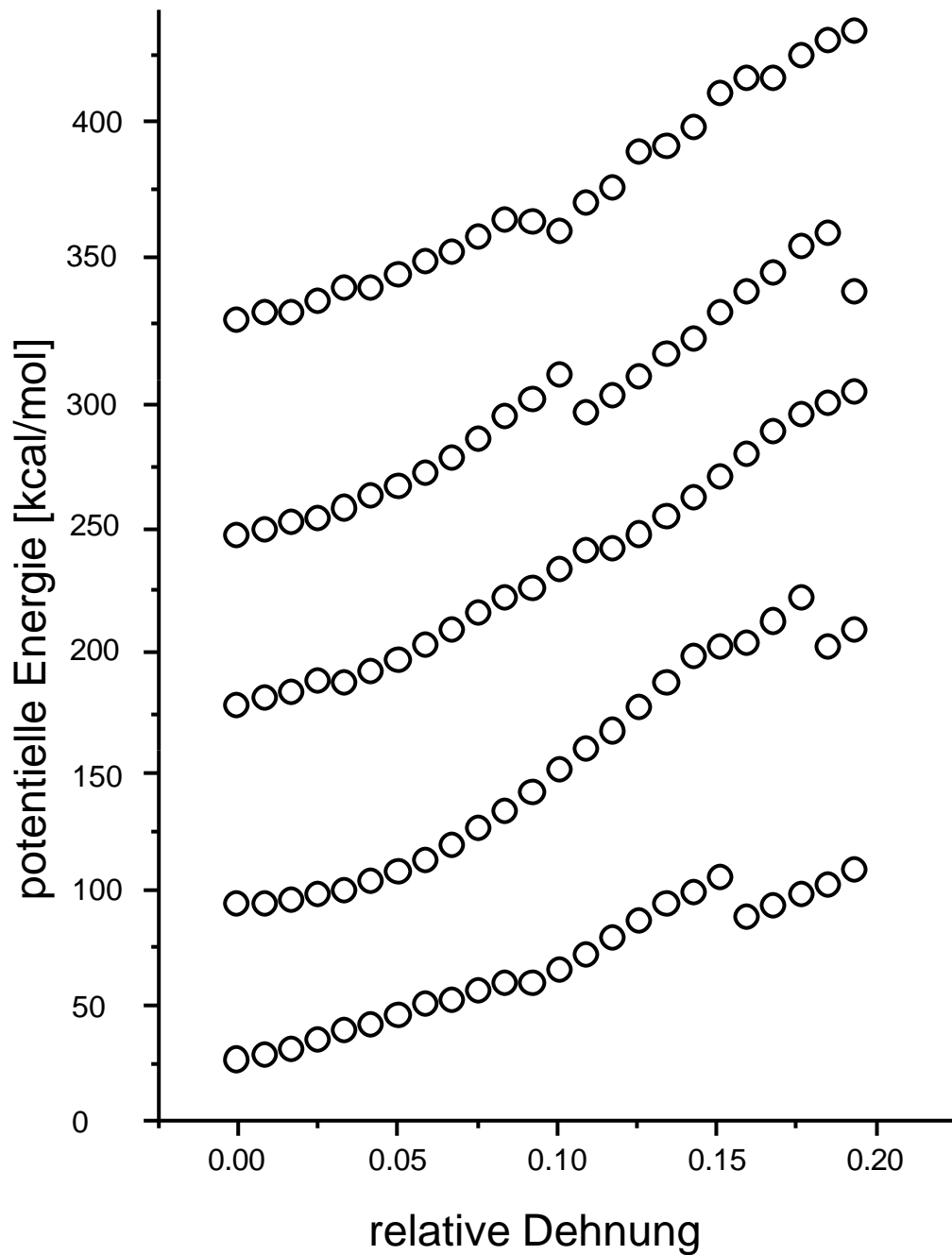


Abbildung 5.22: Änderung der potentiellen Energie mit der Deformation während Dehnung gemäß der Poissonzahl an den Zellen des mittleren Ensembles (Eine Ketten zu zwanzig Monomeren). Die einzelnen Zellen zeigen stark unterschiedliches Verhalten, sowohl was die Deformation angeht, bei der eine nicht lineare Änderung der potentiellen Energie stattfindet, als auch den damit verbundenen Gewinn an potentieller Energie. Dies deutet auf lokale Prozesse hin.

In ähnlicher Weise stellt sich das Verhalten für die Modellzellen des großen Ensembles dar. Abbildung 5.23 zeigt den Verlauf der potentiellen Energie während Schersimulationen. Im Vergleich zu Dehnungssimulationen traten bei den Schersimulationen die intramolekularen Effekte früher auf. Der damit verbundene potentielle Energiegewinn war im Mittel geringer. Dies ist wiederum auf die

Unterschiede in der Simulation zurückzuführen. Eine mögliche Ursache ist, dass bei Dehnung mit jedem Schritt das Zellvolumen gemäß der Poissonzahl wächst, und somit intramolekulare Konformationsänderungen erst an einem späteren Punkt stattfinden. Die bis gespeicherte gebildete Deformationsenergie führt zu einem größeren mittleren Energiegewinn durch die Konformationsänderungen.

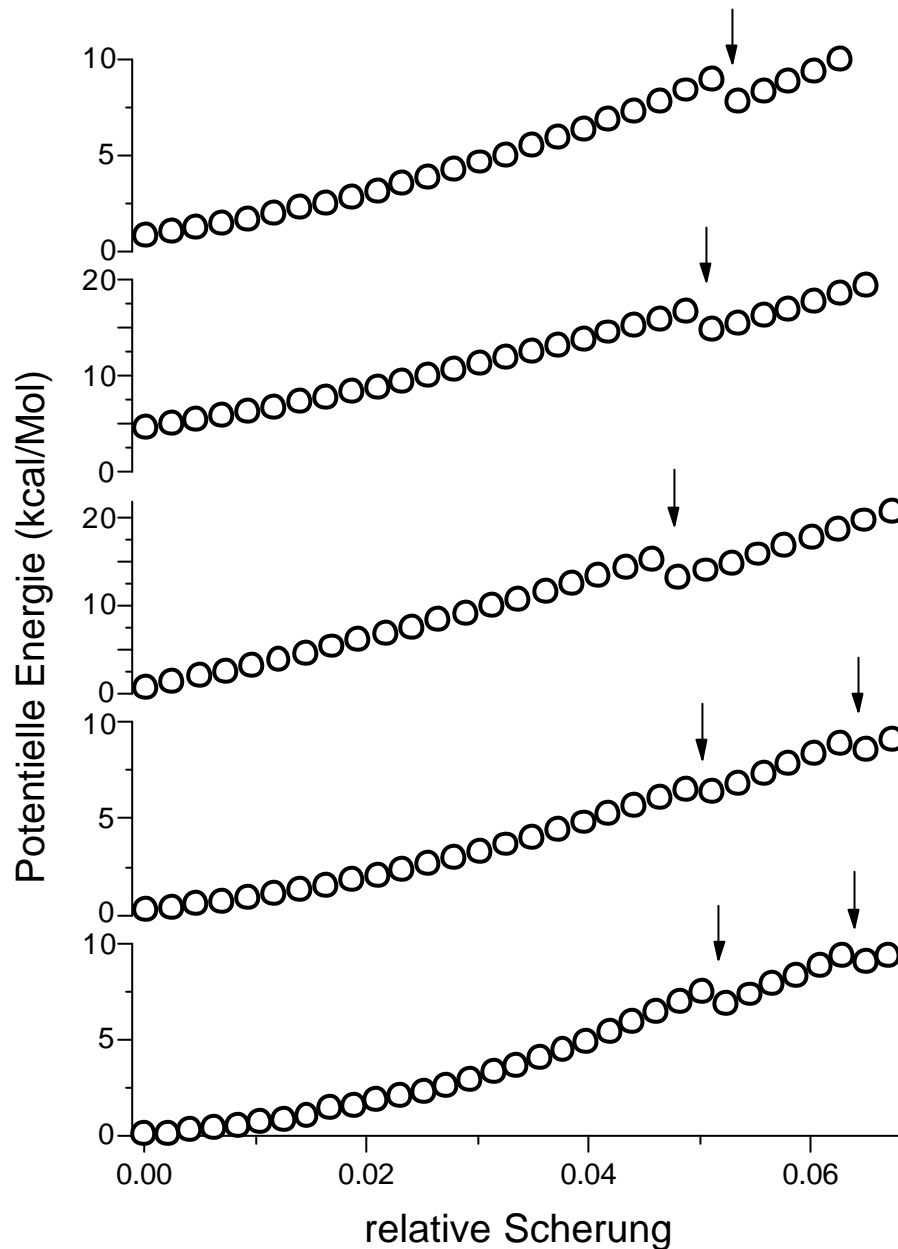


Abbildung 5.23: Änderung der potentiellen Energie bei den fünf Zelle des großen Ensembles (fünf Ketten zu je zwanzig Monomeren) während Scherdeformation. Nichtlineares Verhalten im Verlauf der potentiellen Energie zeigt sich bei Deformationen um fünf Prozent.

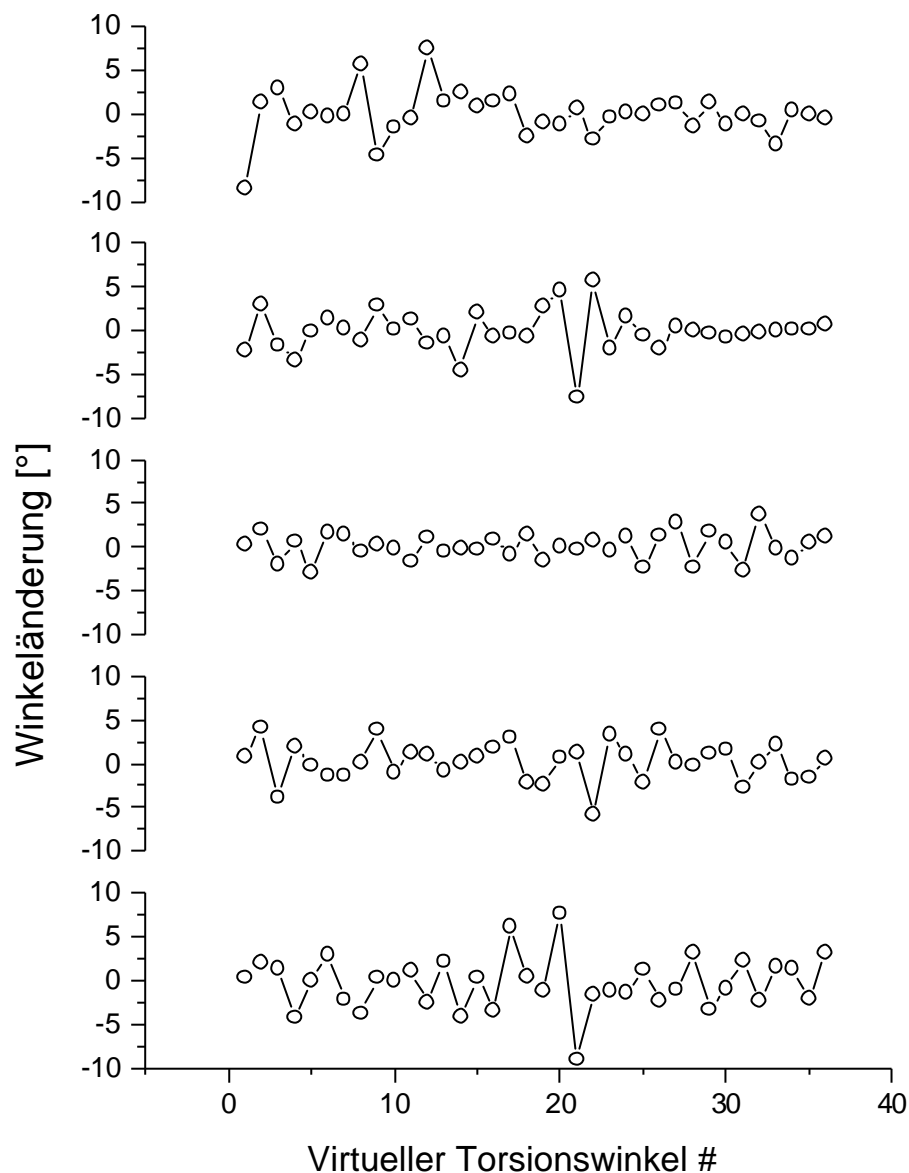


Abbildung 5.24: Konformationsänderung der Kette jeder der fünf Modellzellen des mittleren Ensembles bei Dehnung. Die mittlere Winkeländerung betrug $\Delta f = 5^\circ$, während das Auftreten einzelner stärkerer Konformationsänderungen zu beobachten ist.

Nachdem aktivierter und relaxierter Zustand für jede vorgenommene Deformation an jeder Modellzelle identifiziert wurden, schloß sich eine Untersuchung der intramolekularen Konformationsänderungen an. In Abschnitt 4.4 wurden zu diesem Zweck virtuelle Bindungen definiert. Abbildung 5.24 zeigt die Änderung der virtuellen Torsionswinkel von aktiviertem zu relaxiertem Zustand während Schersimulationen an den fünf Modellzellen des mittleren Ensembles dar. Die Winkel sind nach ihrer Reihenfolge in der Kette nummeriert. Es zeigt sich, dass Endgruppeneffekte nur eine geringe Rolle spielen. Es gibt einzelne Bereiche stärkerer Umlagerungen bis hin zu 10° Winkeländerung, die etwa fünf virtuelle Bindungen umfassen. Diese Änderungen sind im Vergleich zu

den Änderungen der restlichen virtuellen Torsionswinkel jedoch nicht so stark ausgeprägt, dass man dabei von einem sehr lokalen Effekt sprechen kann. Bezogen auf alle untersuchten Ketten sind die Konformationsänderungen homogen entlang der Ketten verteilt.

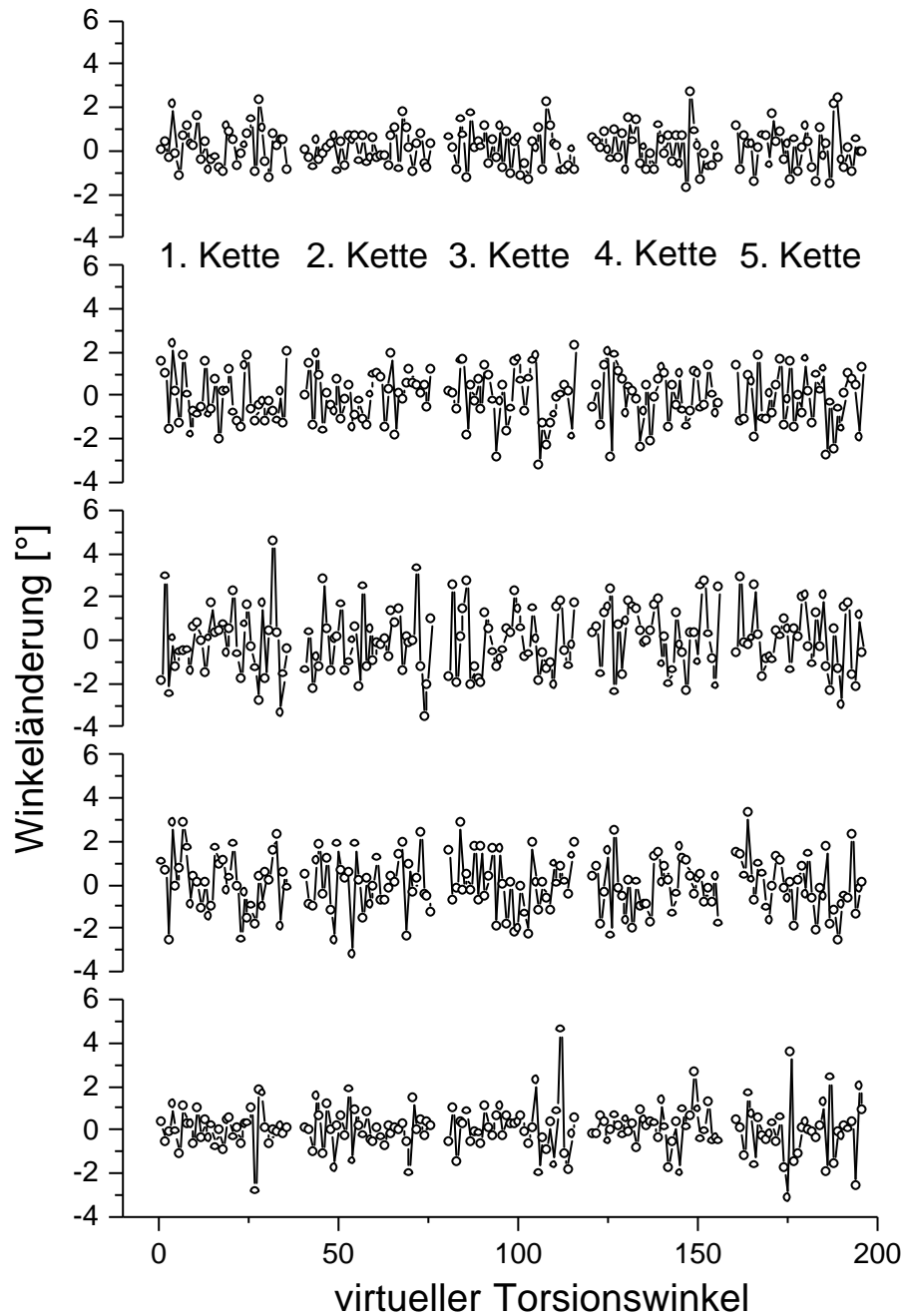


Abbildung 5.25: Konformationsänderung der fünf Ketten jeder der fünf Modellzellen des großen Ensembles während Scherung. Die mittlere Winkeländerung betrug $\Delta f = 1^\circ$ während das Auftreten einzelner stärkerer Konformationsänderungen wesentlich weniger ausgeprägt ist als beim mittleren Ensemble.

Abschließend folgte eine Untersuchung des großen Ensembles mit fünf Kettenstücken zu jeweils zwanzig Monomeren. Auch bei den großen Zellen lassen sich Bereiche festmachen, die stärkere Umlagerungen aufweisen, als der Rest der Kette. Allerdings sind die damit verbundenen Winkeländerungen geringer (Abbildung 5.25). Die Konformationsänderungen sind nicht mehr so stark lokalisiert, wie beim mittleren Ensemble. Dies deutet darauf hin, dass es sich um einen kooperativen Effekt handelt, der nicht lokalisiert ist.

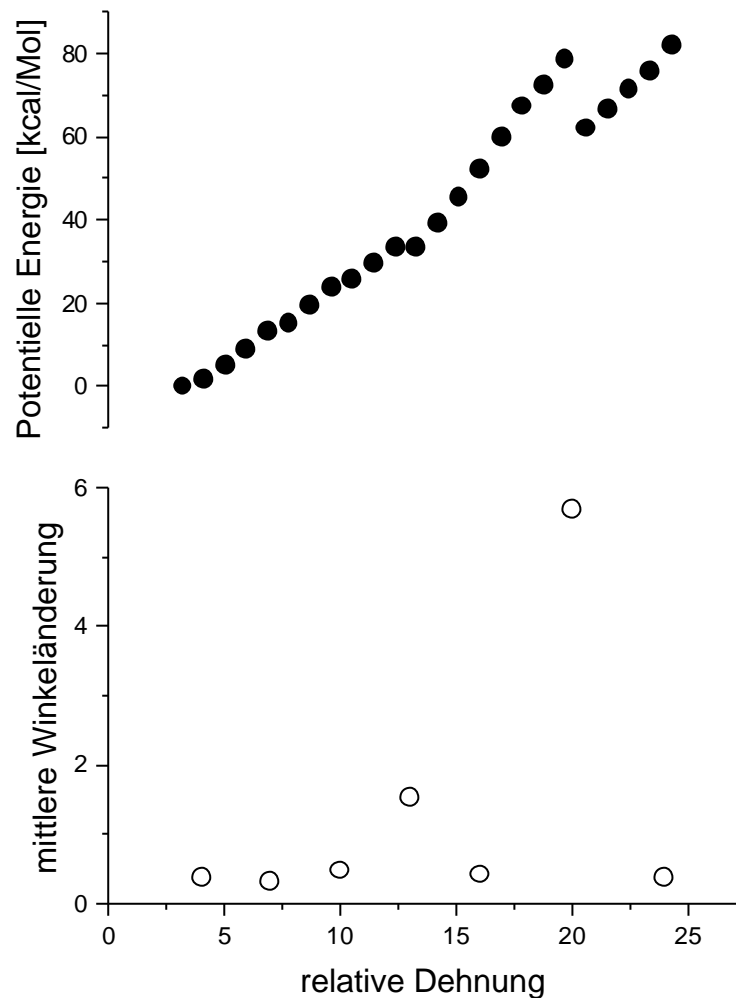


Abbildung 5.26: Mittlere Änderung der virtuellen Torsionswinkel bei aufeinanderfolgenden Deformationsschritten während einer Dehnungssimulation an einer Modellzelle des mittleren Ensembles. Stärkere Änderungen korrespondieren mit Gewinn in der potentiellen Energie des Systems.

Neben der Analyse der Konformationsänderungen von aktiviertem zu relaxiertem Zustand wurden auch die mittleren Änderung der virtuellen Torsionswinkel während der gesamten Deformation untersucht, um ein quantitatives Maß für die Größe der Konformationsänderungen zu ermitteln. (Ein entsprechendes Perl-Programm findet sich im Anhang.) Abbildung 5.26 zeigt den Verlauf der potentiel-

lien Energie während einer Dehnsimulation mit Querkontraktion gemäß der Poissonzahl des Systems und darunter die mittlere Änderung der virtuellen Torsionswinkel für aufeinanderfolgende Schritte.

Es zeigt sich, daß während des gesamten Deformationsweges stärkere Änderungen der virtuellen Torsionswinkel nur auftreten, wenn damit Änderungen in der potentiellen Energie verbunden sind. Dies bestätigt die Annahme, dass während der restlichen Deformation im wesentlichen intermolekulare Änderungen in den Abständen der Kettensegmente zueinander auftreten.

Die nachfolgenden Tabellen fassen die gewonnenen Erkenntnisse zusammen.

	Mittlere Zellen	Große Zellen
mittlere Scherung g (%)	$4 \pm 0,5$	$5 \pm 0,5$
Energiegewinn (kcal/Mol)	$1,1 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,2$
mittlere Winkeländerung ($^{\circ}$)	2	1

Tabelle 5.10: Mittlerer Energiegewinn und mittlere Änderung der Torsionswinkel zwischen aktiviertem und relaxiertem Zustand für mittleres und großes Ensemble amorpher Polyethersulfon Modellzellen bei Schersimulationen, sowie mittlere Scherung bis zum aktivierten Zustand.

	Mittlere Zellen	Große Zellen
mittlere Dehnung e (%)	$10,5 \pm 3$	8 ± 4
Energiegewinn (kcal/Mol)	$6,5 \pm 2$	24 ± 2
mittlere Winkeländerung ($^{\circ}$)	5 ± 2	5 ± 1

Tabelle 5.11: Mittlerer Energiegewinn und mittlere Änderung der Torsionswinkel zwischen aktiviertem und relaxiertem Zustand für mittleres und großes Ensemble amorpher Polyethersulfon Modellzellen bei Dehnungssimulationen, sowie mittlere Dehnung bis zum aktivierten Zustand.

Bei Untersuchung des Verhaltens bei größeren Deformationen zeigt sich sowohl bei den Modellzellen des mittleren als auch denen des großen Ensembles amorpher Polyethersulfons, daß Konformationsänderungen, die bei nicht-linearem Verhalten der potentiellen Energie auftraten, homogen über die gesamte(n) Kette(n) verteilt waren. Das führt zu der Vermutung, daß dies auch für Modellzellen mit größeren Ketten gültig ist, was allerdings noch zu beweisen wäre. Im Rahmen dieser Arbeit und mit den zur Verfügung stehenden Rechnerkapazitäten war die Modellierung größerer Modellzellen jedoch nicht möglich.

5.3.2 Volumenverteilung der Voronoi Polyeder

Abschliessend soll die Volumenverteilung der Voronoi Polyeder zur Charakterisierung der Prozesse bei größeren Deformationen herangezogen werden. Die Konstruktion der Voronoi Parkettierung wurde in Abschnitt 4.4 dargestellt. Sie entspricht nicht direkt der Verteilung des freien Volumens, gibt aber Aufschluss darüber, ob eine gleichmäßige Verteilung des Voronoi Volumens innerhalb der Modellzelle vorliegt, oder ob manche Bereiche mehr Volumen einnehmen als andere. Die Voronoi Parkettierung wurde während Dehnung an den Zellen des mittleren Ensembles untersucht. Die Parkettierung wurde für den undeformierten, den aktivierten und den relaxierten Zustand durchgeführt.

Ähnlich wie bei der Definition der virtuellen Bindungen wurden wiederum die S- und O-Atome des Kettenrückgrats zur Charakterisierung benutzt. Diesmal stellen sie die Zentren für die in Abschnitt 4.4.1 dargestellte Voronoi Parkettierung. Die Integration der Parkettierung wurde mit einer im Anhang befindlichen Monte Carlo Routine durchgeführt: Eine festgelegte Anzahl Zufallspunkte wurde innerhalb der Modellzelle generiert, indem für jeden zufällig kartesische Koordinaten bestimmt wurden. Anschliessend wurde das dem jeweiligen Zufallspunkt am nächsten liegende S- oder O-Atom des Kettenrückgrats bestimmt. Je mehr Zufallspunkte in der Nähe eines S- oder O-Atoms liegen, umso größer sein Voronoi Volumen. Im Grenzwert der großen Zahlen geht die Anzahl der so jedem S- oder O-Atom zugewiesenen Punkte im Verhältnis zur Gesamtzahl der generierten Zufallspunkte in das Volumen des Voronoi Polyeders bezogen auf das Gesamtvolumen über.

Die Häufigkeit, mit der ein bestimmtes Volumen bei der Voronoi Parkettierung der Modellzelle auftritt ergibt die Volumenverteilung der Voronoi-Polyeder. Sie ist in Abbildung 5.27 für die fünf Polyethersulfon Modellzellen des mittleren Ensembles während Dehnung dargestellt.

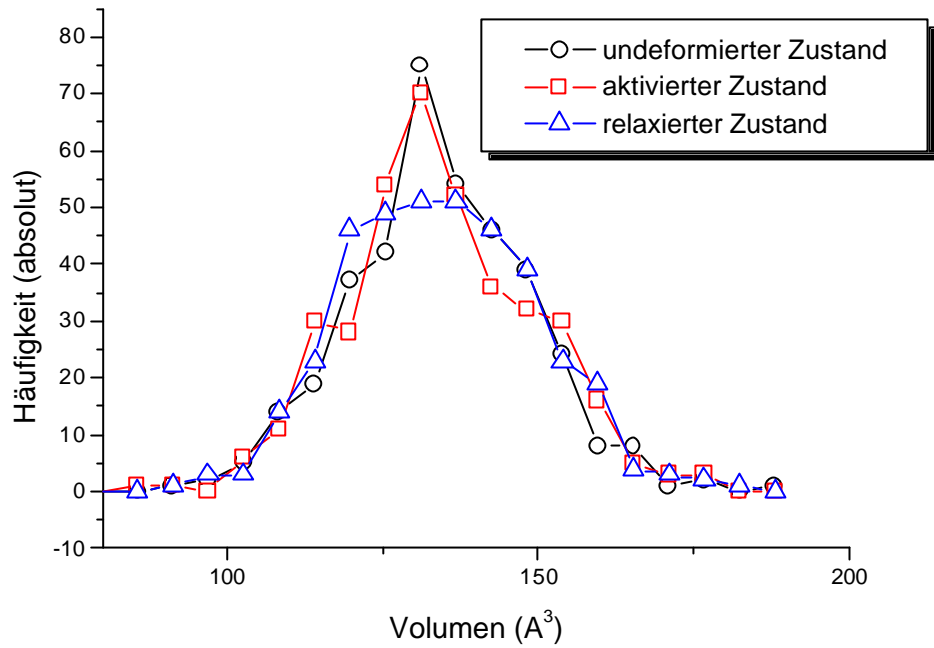


Abbildung 5.27: Verteilung des Voronoi Volumens im undeformierten, aktivierten und relaxierten Zustand.

Während die Verteilung sich von Ausgangspunkt zum aktivierten Zustand nicht wesentlich verändert, beobachtet man ein Abflachen und Verbreiterung hin zum relaxierten Zustand.

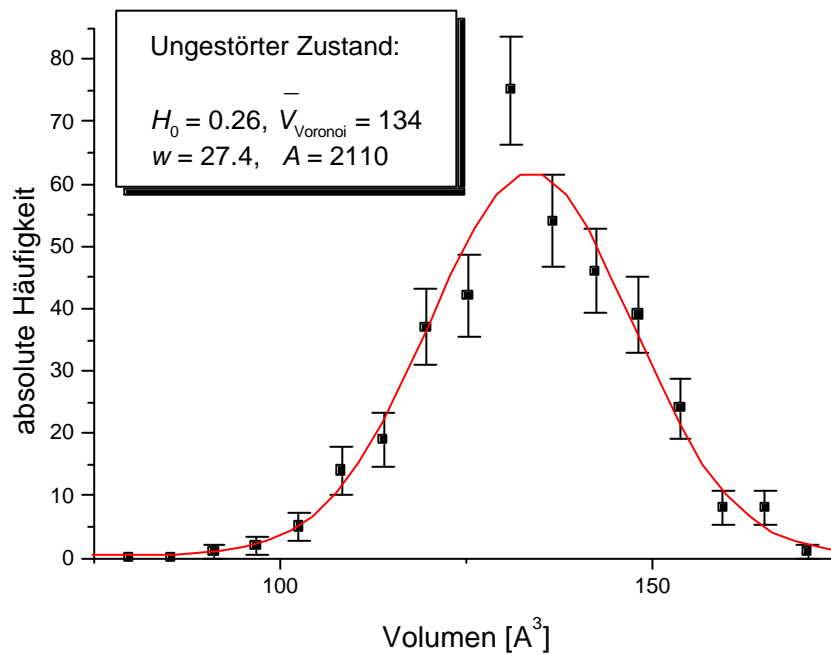


Abbildung 5.28a: Gauss-Anpassung an die Voronoi Volumenverteilungen im Grundzustand. Die Fehlerbalken zeigen die absoluten statistische Unsicherheit. Mit der Anpassung läßt sich der Verlauf der simulierten Häufigkeiten nur ungenügend beschreiben.

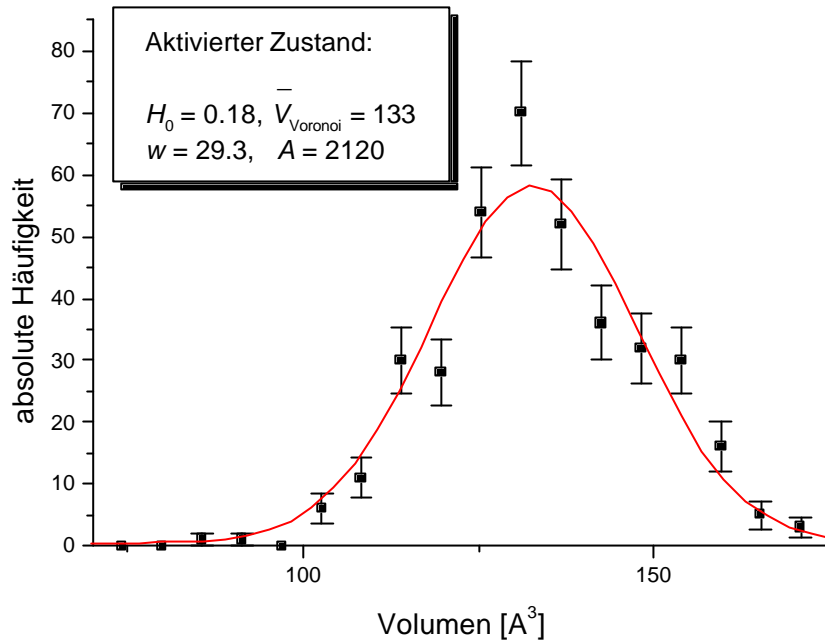


Abbildung 5.28b: Gauss-Anpassung an die Voronoi Volumenverteilungen im aktivierten Zustand. Wie in Abbildung 5.28a beschreibt auch hier die Gauss Anpassung den Verlauf der simulierten Häufigkeiten nur unzureichend.

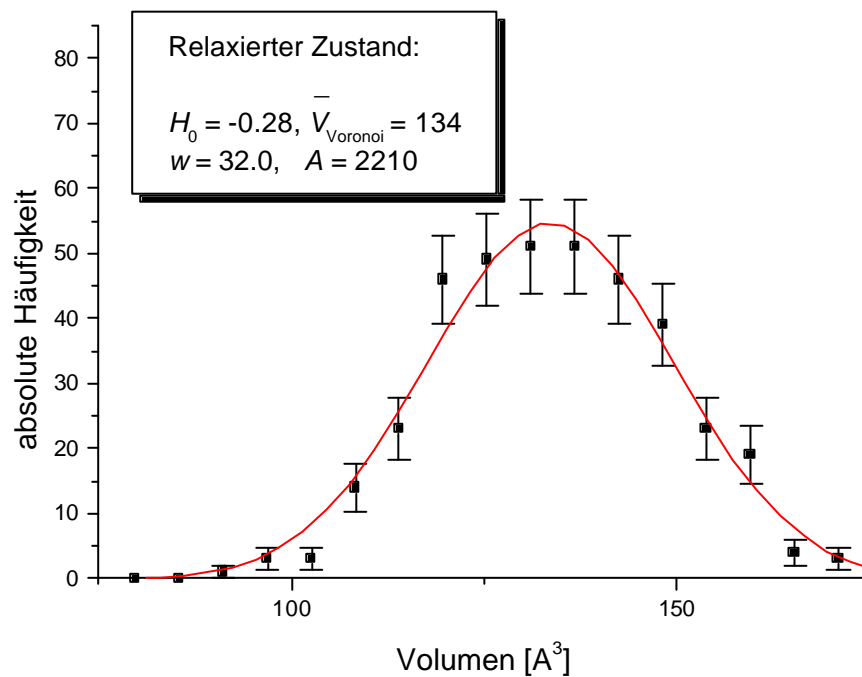


Abbildung 5.29c: Gauss-Anpassung an die Voronoi Volumenverteilungen im relaxierten Zustand. Fehlerbalken zeigen die absoluten statistische Unsicherheit. Die Beschreibung durch die Gauss Verteilung ist deutlich besser als im „ungestörten“ und „aktivierten“ Zustand.

In Abschnitt 4.4.1 wurde eine statistische Verteilung für die Häufigkeit des freien Volumens angenommen, und die Anpassung durch eine Gauss-Kurve vorgeschlagen (Gleichung 3.38). Für die Volumenverteilung der Voronoi-Polyeder soll ebenfalls rein formal eine Gauss Anpassung vorgenommen werden. Es wurden Anpassungen an die in Abbildung 5.27 dargestellten Volumenverteilungen im undeformierten, sowie im aktivierten und relaxierten Zustand vorgenommen, mit der Formel

$$H[V_{Voronoi}] = H_0 + \frac{A}{w\sqrt{p/2}} \exp\left[-\frac{(\bar{V}_{Voronoi} - V_{Voronoi})^2}{w^2/2}\right] \quad (5.28)$$

für die Häufigkeitsverteilung $H[V_{Voronoi}]$. Dabei ist der Offset $H_0 \approx 0$, A die Fläche unter der Kurve, w die Halbwertsbreite und $\bar{V}_{Voronoi}$ der Mittelwert der Voronoi Volumenverteilung. Abbildungen 5.28a-c stellen diesen Sachverhalt mit den entsprechenden Fitparametern dar.

Es zeigt sich, dass die Gauss Anpassung den Kurvenverlauf im undeformierten und im aktivierten Zustand nur unzureichend beschreibt. Die Anpassung des relaxierten Zustands nachdem Konformationsänderungen stattgefunden haben ist hingegen besser. Die Konformationsänderungen führen dazu, dass die zunächst schmalere Volumenverteilung, die sich während der Deformation vom undeformierten zum aktivierten Zustand nur wenig ändert, im relaxierten Zustand flacher und breiter wird.

Die Volumenverteilung der Voronoi-Polyeder im relaxierten Zustand wurde abschliessend noch einer Voronoi Verteilung der gleichen Modellzellen (mittleres Ensemble, eine Kette zu zwanzig Monomeren) nach einer 50 Picosekunden Molekulardynamik bei $T = 500K$ gegenübergestellt. Abbildung 5.30 zeigt den Vergleich der Kurvenverläufe.

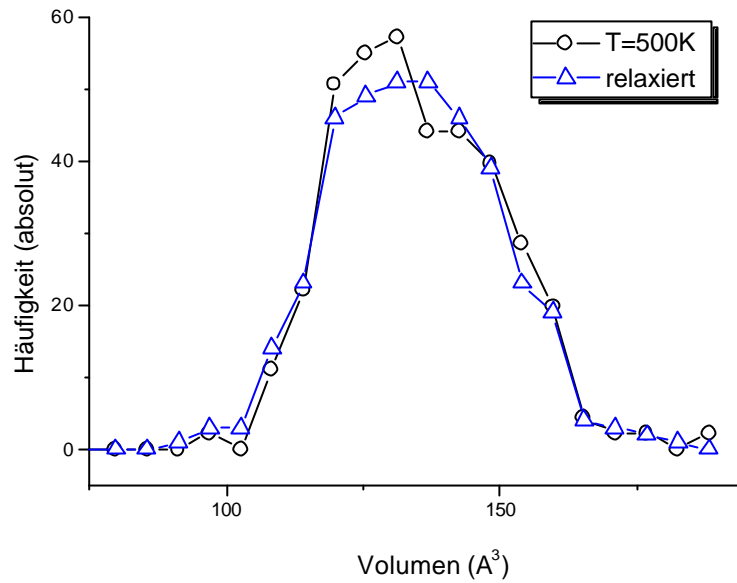


Abbildung 5.30: Voronoi Volumenverteilung im relaxierten Zustand verglichen mit einer Verteilung des gleichen Ensembles nach einer Molekulardynamik bei $T = 500\text{K}$.

Dabei zeigt sich eine Ähnlichkeit der Häufigkeitsverteilung des Voronoi Volumens von relaxiertem Zustand und nach Molekulardynamik bei $T = 500\text{K}$, was zu der Feststellung führt, dass die Volumenverteilung der Voronoi-Polyeder in den simulierten Modellzellen im relaxierten Prozess nach auftreten von Konformationsänderungen bei größeren Deformationen vergleichbar der Verteilung der gleichen Modellzellen nach einer Molekulardynamik bei $T = 500\text{K}$ ist.

*„Für jedes Wort, das ich schließlich
schrieb, habe ich viele hundert gelesen.“
(Robert von Ranke-Graves,
„Ich, Claudius, Kaiser und Gott“)*

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In dieser Arbeit wurden die mechanischen Eigenschaften von amorphen und kristallinen Polymeren auf molekularer Ebene simuliert, sowie daraus die von teilkristallinen Polymeren berechnet. Die Resultate wurden experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt und zeigten im allgemeinen gute Übereinstimmung. Bei der Simulation wurde ein aus quantenmechanischen Rechnungen abgeleitetes Klasse 2 Kraftfeld und die Modellierungssoftware der Firma MSI benutzt, welches in der Vergangenheit bezüglich der Modellierung von Polymersystemen gute Resultate erbrachte.

Die generierten amorphen und kristallinen Modellzellen wurden mittels Molekulardynamik equilibriert und anschließend energieoptimiert. Der Vergleich mit statischen Strukturdaten aus Röntgenstreuexperimenten diente als Kriterium für die Güte der generierten amorphen und kristallinen Strukturen. Es konnten sowohl für amorphe als auch für kristalline Modellsysteme gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Streukurven erzielt werden. Da die Strukturanalyse von teilkristallinen Polymeren mittels Röntgendaten in den letzten vierzig Jahren erst acht unterschiedliche Elementarzellen aufgeklärt hat und nur für Polyethylen und Polypropylen elastische Konstanten bekannt sind, kann dies als Erfolg gewertet werden.

Die experimentelle Charakterisierung geschah durch dynamisch-mechanische Analyse (Torsionsspendel) und mit einem Ultraschallreflektionsverfahren. Die jeweiligen Messungen wurden im Glaszustand durchgeführt, d.h. unterhalb der zuvor aus kalorimetrischen Untersuchungen bestimmten Glasübergangstemperatur. Auf diese Weise wurde für teilkristallines Polypropylen und amorphes Polyethersulfon Vergleichswerte zur Simulation ermittelt.

An den generierten Systemen wurden drei Methoden zur Berechnung elastischer Eigenschaften erprobt: Die statische Methode, die eine Charakterisierung der Energiehyperfläche entlang der Deformationskoordinaten vornimmt, die Fluktuationenmethode, die die Mittelwerte der Fluktuationen der Zellparameter während Molekulardynamik analysiert, und die Subtraktionsmethode, die Differenzen des molekularen Spannungstensors zwischen gestörten und ungestörten Systemen während Molekulardynamik bestimmt. Alle drei Methoden lieferten zufriedenstellende Resultate, wobei sich die stati-

sche Methode als die zuverlässigste erwies. Die mechanische Eigenschaften teilkristalliner Polymere wurden unter Verwendung der simulierten elastischen Konstanten der amorphen und kristallinen Phase mittels mikromechanischer Modellen bestimmt. Die damit erzielten Resultate für isotaktisches Polypropylen sind trotz einiger Probleme bei der Beschreibung der Struktur der **b**-Modifikation in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Hinsichtlich des reversiblen nicht-Hooke'schen Bereichs wurden Untersuchungen bezüglich der intramolekularen Konformationsänderungen und der Voronoi Volumenverteilung durchgeführt.

Eine Verwendung der berechneten elastischen Konstanten von teilkristallinen Polymeren bei der Simulation von Schwindung und Verzug mit Finite Elemente Methoden (FEM), wäre eine denkbare Fortsetzung der Arbeit. Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften, beispielsweise durch unterschiedliche Verteilung der Lamellenorientierung im Polymer, können einen beträchtlichen Einfluß auf die Volumenschwindung haben. Bestimmung von Orientierungsfunktionen aus Experiment oder mit FEM und daraus folgende Berechnung der elastischen Konstanten von anisotrop orientierten Kristalllamellen mit Hilfe von atomistischen Simulationen können wiederum als Eingangsparameter für FEM Rechnungen dienen und die Güte dieser Vorhersagen wesentlich verbessern.

Weiterhin sind Fortsetzung der molekularen Simulation denkbar, indem eine detailliertere Untersuchung der Konformationsänderungen bei größeren Deformationen und der Abhängigkeiten von der Konfiguration der Modellzellen durchgeführt wird. Der Aufbau größerer Modellsysteme mit Hilfe von „ultrasoft potentials“ stellt dafür eine gute Vorgehensweise dar. Weiterhin ist eine direkte Charakterisierung des freien Volumens wünschenswert, dass sich vom Voronoi Volumen unterscheidet. Mit der vorgelegten Arbeit wurden Grundlagen für mögliche Fortsetzungen gelegt.

7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Roe, R.J.; „Computer Simulation of Polymers“, Prentice Hall, New Jersey 1991
- [2] Lipkowitz, K.; „Review in Computational Chemistry“, VCH, Weinheim 1990
- [3] Gelin, B.R.; „Molecular Modeling of Polymer Structures and Properties“, Hanser Gardner Pubs. 1994
- [4] R. Hentschke, I. Alig, M. Kröhn, M. Soliman; Molekulares Modellieren in der Polymerforschung, Spektrum der Wissenschaft, S.106, Juni 1996.
- [5] I. Alig, M. Kröhn, R. Hentschke; Molekulares Modellieren von Polymersystemen, Spektrum der Wissenschaft Sonderheft, S.76, Februar 2000
- [6] D. Theodorou, U.W. Suter; Atomistic Modelling of Mechanical Properties of Polymeric Glasses, *Macromolecules* 1986, *19*, 139
- [7] D. Theodorou, U.W. Suter; Local Structure and the Mechanical Response to elastic Deformation in a glassy Polymer, *Macromolecules* 1986, *19*, 379
- [8] M. Kröhn, I. Alig; Mechanical behaviour of amorphous polymers: Elasticity and local free volume fluctuations, *J. Pol. Sci., Phys. Ed., in Vorbereitung*
- [9] Gusev, A.A., Zehnder, M.M., Suter, U.W.; *Macromol. Symp.* 1995, *90*, 85-94
- [10] M. Parrinello, A Rahman; *J. Chem. Phys.* 1982, *76*, 2662
- [11] Ciccotti, Orban, Ryckaert; *J. stat. Phys.*, 21, 1-22, 1979
- [12] Allen, Tildesley; *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Sc. Pub., 1987
- [13] Kröhn, M., Clarke, J.H.R.; Molecular dynamics studies on the stress strain behaviour of polymeric systems, *Forschungsbericht der European Science Foundation*, Juni 2000
- [14] Halpin, J.C., Kardos, J.L.; *J. Appl. Phys.* 1972, *43*, 2235

- [15] Kardos, J.L., Raison, J.; Pol. Eng. Sci. 1975, *15*, 183
- [16] M. Kröhn, I. Alig; Elastic properties of isotactic Polypropylene: Simulation and Micro-mechanical Models, J. Mol. Mod., *in Vorbereitung*
- [17] O.A. Hasan, M.C. Boyce; Polymer, 1993, *34*, 5085-5092
- [18] E.F. Oleynik, O.B. Salamatina, S.N. Rudnev, S.V. Shenogin; Polym. Sci. USSR, 1993, *35*, 1532-1558
- [19] Andrew R. Leach; Molecular Modelling : Principles and Applications, Longman Group United Kingdom, 2000
- [20] J.R. Maple, M.-J. Hwang et al.; J. Comp. Chem. 1994, *15*, 162
- [21] Spellucci, Thörnig; Numerische Mathematik für Ingenieure und Physiker, Springer, Berlin 1993
- [22] Verlet, L.; Phys. Rev. 1967, *159*, 98
- [23] Hestenes, M.R., Stiefel, E.; „Methods of conjugate gradients for solving linear systems“, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1952, *49*, 409
- [24] Landau, D.P., Binder, K.; „A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics“, Cambridge University Press 2000
- [25] Binder, K.; „Leading Contribution: Computer simulation of macromolecular materials“, Colloid&Polym. Sci., 1988, *266*, 871
- [26] W. Carl, J.J. de Pablo; „A simple model for finitely extensible polymers“ Macromol. Theory Simul. 1994, *3*, 177-184
- [27] Nyquist, R.A.; Variables in data interpretation, Academic Press, 2000.
- [28] Tiller, A.R.; Dielectric Relaxation in Polymers by Molecular Dynamics Simulation, Macromolecules, 1992, *25*, 4605-4611

- [29] D. Brown, J.H.R. Clarke; Molecular Dynamics Simulation of an Amorphous Polymer under Tension: 1. Phenomenology, *Macromol.* 1991, 24, 2075.
- [30] Gao, J., Weiner, J.H.; *Macromolecules* 1992, 25, 1348-1356
- [31] Berendsen, H.J.C., Postma, J.P.M, van Gusteren, W.F., DiNola, A., Haak, J.R.; Molecular dynamics with coupling to an external bath, *J. Chem. Phys.*, 81, 3684-3690, 1984
- [32] DeGennes, P.G.; „Scaling Concepts in Polymer Physics“, Cornell University Press, Ithaca NY 1981
- [33] P.J. Flory; *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Hanser Publishing, New York 1989
- [34] H.L. Frisch, N. Pistor, A. Sariban, K. Binder, S. Fesjian; *J. Chem. Phys.*, 1988, 89, 5194
- [35] Evans, D.J., Morriss, G.P.; *Statistical Mechanics of Non-equilibrium Liquids*; Academic Press, London 1991
- [36] Bunker, A, Dünweg, B.; Parallel excluded volume tempering for polymer melts, *Condensed Matter*, 6/2000
- [37] H. Batzer; *Polymere Werkstoffe*, Band 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1985.
- [38] Jackson, J.D.; *Klassische Elektrodynamik*, de Gruyter, 1982.
- [39] L. Greengard, V.I. Rokhlin; *J. Comp. Phys.* 1987, 73, 325
- [40] P. Ewald; *Ann. Phys.* 1921, 64, 253
- [41] N. Karasawa, W.A. Goddard; *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 7320-7327
- [42] C. Kittel; *Introduction to Solid State Physics*, Wiley and Sons, New York, 1975
- [43] Debye P.; *Ann. Phys.* 1915, 46, 809

- [44] Guinier, A.; X-Ray Diffraction, W.H. Freeman and Company, San Fransisco and London, 1963.
- [45] D. Theodorou, U.W. Suter; Molecular Structure of a Polymer Glass, *Macromolecules* 1985, *18*, 1206
- [46] Sorensen, R.A., Liao, W.B., Boyd, R.H.; *Macromolecules* 1988, *21*, 194-199
- [47] Sorensen, R.A., Liao, W.B., Boyd, R.H.; *Macromolecules* 1988, *21*, 200-208
- [48] Landau, L.D., Lifschitz, E.M.; Lehrbuch der theoretischen Physik VII: Elastizitätstheorie, Akademie Verlag Berlin
- [49] Sommerfeld, A.; Vorlesungen über theoretische Physik II: Mechanik der deformierbaren Medien, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG Leipzig
- [50] Leipholz, H.; Einführung in die Elastizitätstheorie, G. Braun Karlsruhe, 1968.
- [51] I. Alig in Handbuch der Kunststoffprüfung, Hrsg. H. Schmiedel, Hanser Verlag, München 1992, *10.2*, 393-407
- [52] Go, N., Scheraga, H.A.; *Macromolecules* 1976, *9*, 535-543
- [53] Reichl, L.E.; „A modern course in statistical physics“, University of Texas, 1980
- [54] A. S. Nowick, B. S. Berry; Anelastic Relaxation in Solids, Academic Press, New York, 1972
- [55] J. Koppelman, H. Leder, F. Royer, *Colloid and Polym. Sci.* 1979, *257*, 637-688
- [56] Levon K.; *J. Pol. Sci.: Pol. Symp.* 1993, *75*, 151-159
- [57] Bunde A.; *Phys. Bl.* 52 1996, *2*, 127
- [58] Rutledge, G.C., Suter U.W.; *Polymer* 1991, *32*, 12, 2179
- [59] Tadjbakhsh, S.; Dissertation 1998

- [60] Hofmann, J.D.; SPE Transactions, October, 1964;
- [61] Eder, G, Janeschitz-Kriegl, H.; Mat. Sci. and Techn. 1997,18, 5, 270-342
- [62] Ashton, J.E., Halpin, J.C., Petit, P.H.; *Primer On Composite Materials; Analysis*, Technomic, Stamford, Conn., 1969
- [63] Bruggeman, D.A.G.; Ann. Phys. Lpz. 1937, 24, 635
- [64] M. Hutnik, A.S. Argon, U.W. Suter; Macromolecules 1993, 26, 1097
- [65] A.S. Argon, V.V. Bulatow, P.H. Mott, U.W. Suter; J. Rheol. 1995, 39(2), 377
- [66] M. Utz, M. Tomaselli, R.R. Ernst, U.W. Suter; Macromol., 1996, 29, 2909-2915
- [67] Ferry, J.D.; Viscoelastic properties of polymers, Wiley, 1970.
- [68] Doolittle, A.K.; J. Applied Physics, 1951, 22, 1471
- [69] Buchenau, U.; Glaszustand und Glasübergang, in: 22. IFF-Ferienkurs: Physik der Polymere, 9.39, Forschungszentrum Jülich 1991
- [70] Finney, J.L.; J. Comp. Sci. 1979, 32, 137
- [71] K. Sugihara, A. Okabe, B. Boots; Spatial Tessellations: Concepts and Applications of Voronoi Diagrams. Wiley, 1992.
- [72] Luchnikov et. al.; Phys.Rev.E., 59, 7205-7212, 1999
- [73] Ultrason E/S, Sortimentbeschreibung, Eigenschaften, Verarbeitung, BASF
- [74] M. Soliman; Flexibilität von Polyarylethern, Dissertation 1993
- [75] Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 13, S.196, Wiley 1988
- [76] I. Alig, S. Tadjbakhsh, A. Zosel; J. Pol. Sci. B, 1998, 36
- [77] M. Kröhn; Diplomarbeit „Computersimulation von Polymersystemen“, 1996

- [78] Cheng, S.Z.D, Janimak, J.J., Rodriguez, J.; Polypropylene: Structure, blends and composites, Kap. 2, Chapman & Hall, London 1995
- [79] Turner Jones, A., Aizlewood, J.M., Beckett, D.R.; Crystalline Forms of Isotactic Polypropylene, Makromol. Chem. 1964, 75, 134
- [80] Corradini, P., Petraccone, V., Pirozzi, B.; Europ. Pol. J. 1983, 19, 299
- [81] Wendling, J.; Inter- und Intramolekulare Modifizierung der Flexibilität von Polymersystemen, Dissertation, Marburg 1995
- [82] S. Z. D. Cheng, R. Pan, B. Wunderlich; Makromol. Chemie, 1988, 189, 2443
- [83] J. Menczel, B. Wunderlich, Heat Capacity Hysteresis of Semicrystalline Macromolecular Glasses, J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed., 1981, 19, 261
- [84] Kalivianakis, P.; Dissertation, Darmstadt 1998
- [85] Vieweg, Schley, Schwarz; Kunststoff-Handbuch, Bd IV: Polyolefine, Carl Hanser Verlag, 1969
- [86] Lacks, D.J., Rutledge, G.C.; Macromolecules 1995, 28,1115
- [87] http://www.bam.de/a_v/v_1/powder/g_cell.html
- [88] Sawatari, Ch., Matsuo, M.; Macromolecules 1989, 22, 2968
- [89] Sakurada, I., Ito, T., Nakamae, K.; J. Pol. Sci. Part C 1966, 15, 75

8 ANHANG

Mikromechanische Modelle

Kenndaten der amorphen Einheitszelle

$$E_{amorph} = 2.3; G_{amorph} = 0.81; K_{amorph} = 5.1; \mathbf{n}_{amorph} = 0.425;$$

Kenndaten der kristallinen Einheitszelle, a Modifikation

$$E_{11a} = 8.9; E_{22a} = 9.1; E_{33a} = 119; G_{12a} = 2.14; G_{13a} = 8.5; \mathbf{n}_{12a} = 0.3; \mathbf{n}_{21a} = 0.31;$$

Lamelleneigenschaften, Parallelmodell, a Modifikation

$$E_{||La} = (E_{11a} + E_{22a}) / 2$$

$$E_{\perp La} = \text{Nintegrate}[((\cos[x]/E_{||La})^2 + (\sin[x]/E_{33a})^2)^{-0.5}, \{x, 0, 2\pi\}] / (2\pi)$$

$$G_{La} = \text{Nintegrate}[((\cos[x]/G_{12a})^2 + (\sin[x]/G_{13a})^2)^{-0.5}, \{x, 0, 2\pi\}] / (2\pi)$$

$$\mathbf{f}_{krist} = 0.56;$$

$$9.0$$

$$34.6$$

$$2.67$$

Unidirektionale Schicht (Halpin-Tsai), a Modifikation

$$l = 100 d; b = 20 d;$$

$$\mathbf{z} = 2 l/d; \mathbf{h} = (E_{||La}/E_{amorph} - 1) / (E_{||La}/E_{amorph} + \mathbf{z});$$

$$E_{11Ua} = (1 + \mathbf{z} * \mathbf{h} * \mathbf{f}_{krist}) / (1 - \mathbf{h} * \mathbf{f}_{krist}) E_{amorph}$$

$$5.82$$

$$\mathbf{z} = 2 b/d; \mathbf{h} = (E_{\perp La}/E_{amorph} - 1) / (E_{\perp La}/E_{amorph} + \mathbf{z});$$

$$E_{22Ua} = (1 + \mathbf{z} * \mathbf{h} * \mathbf{f}_{krist}) / (1 - \mathbf{h} * \mathbf{f}_{krist}) E_{amorph}$$

$$17.35$$

$$\mathbf{z} = 1; \mathbf{h} = (G_{La}/G_{amorph} - 1) / (G_{La}/G_{amorph} + \mathbf{z});$$

$$G_{12Ua} = (1 + \mathbf{z}^* \mathbf{h}^* \mathbf{f}_{krist}) / (1 - \mathbf{h}^* \mathbf{f}_{krist}) G_{amorph}$$

1.47

$$\mathbf{n}_{12Ua} = \mathbf{f}_{krist} * \mathbf{n}_{12a} + (1 - \mathbf{f}_{krist}) * \mathbf{n}_{amorph}$$

$$\mathbf{n}_{21Ua} = \mathbf{f}_{krist} * \mathbf{n}_{21a} + (1 - \mathbf{f}_{krist}) * \mathbf{n}_{amorph}$$

0.36

0.36

Unidirektionale elastische Koeffizienten, a Modifikation

$$C_{11a} = E_{11Ua} (1 - \mathbf{n}_{12Ua} * \mathbf{n}_{21Ua})$$

$$C_{22a} = E_{22Ua} (1 - \mathbf{n}_{12Ua} * \mathbf{n}_{21Ua})$$

$$C_{12a} = C_{21a} = \mathbf{n}_{12Ua} * E_{11Ua} (1 - \mathbf{n}_{12Ua} * \mathbf{n}_{21Ua})$$

$$C_{66a} = G_{12Ua}$$

6.7

19.9

2.4

1.5

Unidirektionale Invarianten, a Modifikation

$$U_{1a} = 1/8 (3C_{11a} + 3C_{22a} + 2C_{12a} + 4C_{66a})$$

$$U_{5a} = 1/8 (C_{11a} + C_{22a} - 2C_{12a} + 4C_{66a})$$

11.3

3.5

Isotropes Laminat (Halpin-Kardos), a Modifikation

$$G_{isoa} = U_{5a}$$

$$E_{isoa} = 4U_{5a}/U_{1a} * (U_{1a} - U_{5a})$$

$$\mathbf{n}_{isoa} = (U_{1a} - 2U_{5a})/U_{1a}$$

$$K_{isoa} = E_{isoa}/(3 * (1 - 2\mathbf{n}_{isoa}))$$

3.5

9.7

0.38

13.5

Kraftfeldparameter für Polypropylen

(Diese Parametrisierung wurde mit dem Programm von Professor Clarke zur Simulation amorpher und teilkristalliner isotaktischer Polypropylen Modellzellen benutzt. Bei den Atomtypen handelt es sich um Kohlenstoff (C , $m = 12u$) und Wasserstoff (H , $m = 1u$). Die CH_3 Seitengruppe wurde zu einem united atom zusammengefasst (R , $m = 15u$).)

Federkonstanten für Bindungen:
$$U = \sum_i K_2 \left(|\vec{r}_i - \vec{r}_{i-1}| - r_0 \right)^2$$

Atom Type 1	Atom Type 2	$r_0 [\text{\AA}^3]$	$K_2 [kg/s^2]$
C/R	C/R	1.54	600
C/R	H	1.10	fix

Federkonstanten für Bindungswinkel:
$$U = \sum_i H_b (b_i - b_0)^2$$

Atom Type 1	Atom Type 2	Atom Type 3	$b_0 [^\circ]$	$H_b [kJ/mole]$
C	C	C	111.039	1090.0
H	C	H	106.661	fix
C	C	H	109.000	1090.0
R	C	C	117.800	1090.0

Torsionswinkelpotentiale:
$$U = \sum_i H_f (1 - \cos[3f_i])$$

Atom Type 1	Atom Type 2	Atom Type 3	Atom Type 4	$H_f [kJ/mole]$
C/R	C/R	C/R	C/R	650.8
H	C/R	C/R	H	650.8
C/R	C/R	C/R	H	650.8

Lennard Jones Parameter:
$$U = 4e \sum_{i < j} \left(\left(\frac{s_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{s_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$

Atom Type 1	Atom Type 2	$s [\text{\AA}^3]$	$e/k_B [K]$
C	C	3.4640	29.40
C	H	2.9825	27.89
H	H	2.5010	26.48
C	R	3.6135	40.58
R	R	3.7630	56.04
R	H	3.1320	38.52

Monte Carlo Voronoi Parkettierung

#Initialisierung

```
print 'Name der Eingabe-Datei (ohne Endung .car): ';  
$datei=<STDIN>;  
chop($datei);
```

```
open (arcfile, "$datei.car");  
open (output, ">$datei.dis");  
open (output2, ">$datei.all");  
$x_laenge=999;  
$y_laenge=999;  
$z_laenge=999;  
$counter=1;
```

#Auslesen der Zellparameter und Koordinaten der S- und O-Rueckgratotope

```
foreach(<arcfile>){  
  if ($_~/PBC/){  
    @arcfile=split(/PBC/,$_);  
    $dummy=@arcfile[1];  
    @dummy=split(/ /,$dummy,14);  
    $x_laenge=@dummy[3];  
    $y_laenge=@dummy[6];  
    $z_laenge=@dummy[9];  
  };  
  if ($_~/sf/ or $_~/oc/){  
    @dummy=split(/PES/,$_);  
    $dummy3=@dummy[0];  
    $dummy3=~s/ {3,8}/:/;  
    $dummy3=~s/ {2,4}/:/;  
    $dummy3=~s/ {2,4}/:/;  
    @dummy2=split(/:/,$dummy3);  
  
    while (@dummy2[1]<0) {  
      @dummy2[1]=@dummy2[1]+$x_laenge;;  
    }  
    while (@dummy2[1]>$x_laenge) {  
      @dummy2[1]=@dummy2[1]-$x_laenge;;  
    }  
    while (@dummy2[2]<0) {  
      @dummy2[2]=@dummy2[2]+$y_laenge;;  
    }  
    while (@dummy2[2]>$y_laenge) {  
      @dummy2[2]=@dummy2[2]-$y_laenge;;  
    }  
    while (@dummy2[3]<0) {  
      @dummy2[3]=@dummy2[3]+$z_laenge;;  
    }  
    while (@dummy2[3]>$z_laenge) {
```

```

        @dummy2[3]=@dummy2[3]-$z_laenge;};

        @koordx[$counter]=@dummy2[1];
        @koordy[$counter]=@dummy2[2];
        @koordz[$counter]=@dummy2[3];
        $counter++;
    };
};
close (arcfile);

$length=$counter;
for ($counter=1; $counter<$length; $counter++) {
print logfile @koordx[$counter],":",@koordy[$counter],":",@koordz[$counter],"\n";
@hits[$counter]=0;};

#Monte Carlo Volumenintegration

$amax=0;
for ($counter=1; $counter<1000000; $counter++) {
    $dist=999;
    $hit=0;
    $x_test=rand $x_laenge;
    $y_test=rand $y_laenge;
    $z_test=rand $z_laenge;
    for ($counter2=1; $counter2<$length; $counter2++) {
        $x=@koordx[$counter2]-$x_test-$x_laenge*int((@koordx[$counter2]-
$x_test)/$x_laenge*2);
        $y=@koordy[$counter2]-$y_test-$y_laenge*int((@koordy[$counter2]-
$y_test)/$y_laenge*2);
        $z=@koordz[$counter2]-$z_test-$z_laenge*int((@koordz[$counter2]-
$z_test)/$z_laenge*2);
        $laenge=sqrt($x*$x+$y*$y+$z*$z);
        if ($laenge<$dist) {$dist=$laenge; $hit=$counter2;};
    };
    @hits[$hit]++;
    if (@hits[$hit]>$amax) {$amax=@hits[$hit]};
};

$schritt=$amax/100;
for ($counter=1; $counter<101; $counter++) { @dist[$counter]=0;}
for ($counter=1; $counter<$length; $counter++) {
    $dummy=int(@hits[$counter]/$schritt);
    @dist[$dummy]++;
    print output2 $counter," ",@hits[$counter],"\n";
};
for ($counter=1; $counter<101; $counter++) {
    print output $counter," ", @dist[$counter],"\n";}

```



```
close (logfile);  
close (output);  
close (output2);
```

Konformationsbestimmung aus .car Files

#Initialisierung

```
print 'Virtuelle Torsionswinkel extrahieren aus PES Koord.-File';
print "\n-----\n\n";
print 'Name der Eingabe-Datei (ohne Endung .car): ';
$datei=<STDIN>;
chop($datei);
```

```
open (arcfile, "$datei.car");
open (output, ">$datei.phi");
$x_laenge=999;
$y_laenge=999;
$z_laenge=999;
$counter=1;
```

```
print "\n\nReading Coordinate File ... ";
```

#Auslesen der Zellparameter und Koordinaten der S- und O-Rueckgratotope

```
foreach(<arcfile>){
  if ($_~/PBC/){
    @arcfile=split(/PBC/, $_);
    $dummy=@arcfile[1];
    @dummy=split(/ /,$dummy,14);
    $x_laenge=@dummy[3];
    $y_laenge=@dummy[6];
    $z_laenge=@dummy[9];
  };
  if ($_~/sf/ or $_~/oc/){
    @dummy=split(/PES/, $_);
    $dummy3=@dummy[0];
    $dummy3=~s/ {3,8}/:/;
    $dummy3=~s/ {2,4}/:/;
    $dummy3=~s/ {2,4}/:/;
    @dummy2=split(/:/,$dummy3);

    @koordx[$counter]=@dummy2[1];
    @koordy[$counter]=@dummy2[2];
    @koordz[$counter]=@dummy2[3];

    $counter++;
  };
};
close (arcfile);
```

```

print "done.\n\nStarting Calculation ...";

# Berechnung der virtuellen Torsionswinkel

$counter2=0;
while($counter2<$counter-4){

    # Richtungsvektoren

    @l1[1]="@koordx[$counter2+1]-@koordx[$counter2+2]";
    @l1[2]="@koordx[$counter2+1]-@koordx[$counter2+2]";
    @l1[3]="@koordz[$counter2+1]-@koordz[$counter2+2]";
    @l2[1]="@koordx[$counter2+2]-@koordx[$counter2+3]";
    @l2[2]="@koordx[$counter2+2]-@koordx[$counter2+3]";
    @l2[3]="@koordz[$counter2+2]-@koordz[$counter2+3]";
    @l3[1]="@koordx[$counter2+4]-@koordx[$counter2+3]";
    @l3[2]="@koordx[$counter2+4]-@koordx[$counter2+3]";
    @l3[3]="@koordz[$counter2+4]-@koordz[$counter2+3]";

    $l2b=@l2[1]*@l2[1]+@l2[2]*@l2[2]+@l2[3]*@l2[3];
    $l2b=sqrt($l2b);

    $l1part=(@l1[1]*@l2[1]+@l1[2]*@l2[2]+@l1[3]*@l2[3])/($l2b*$l2b);
    $l3part=(@l3[1]*@l2[1]+@l3[2]*@l2[2]+@l3[3]*@l2[3])/($l2b*$l2b);

    @l1s[1]=@l1[1]-$l1part*@l2[1];
    @l1s[2]=@l1[2]-$l1part*@l2[2];
    @l1s[3]=@l1[3]-$l1part*@l2[3];
    @l3s[1]=@l3[1]-$l1part*@l2[1];
    @l3s[2]=@l3[2]-$l1part*@l2[2];
    @l3s[3]=@l3[3]-$l1part*@l2[3];

    $l1sb=sqrt(@l1s[1]*@l1s[1]+@l1s[2]*@l1s[2]+@l1s[3]*@l1s[3]);
    $l3sb=sqrt(@l3s[1]*@l3s[1]+@l3s[2]*@l3s[2]+@l3s[3]*@l3s[3]);

    $phi=(@l1s[1]*@l3s[1]+@l1s[2]*@l3s[2]+@l1s[3]*@l3s[3])/($l1sb*$l3sb);

    $counter2++;

    print output "$phi\n";

};

close (output);

```

Berechnung der Paarkorellationsfunktion

```
print 'Name der Config-Datei: ';
$datei=<STDIN>;
chop($datei);

open (arcfile, "$datei");
open (output, ">output.dat");

$counter=2;
$counter2=0;

foreach(<arcfile>){
    $counter++;
    if ($counter==3){
        @dummy=split(/ {1,8}/,$_);
        $counter=0;
        $counter2++;
        @koordx[$counter2]=@dummy[4];
        @koordy[$counter2]=@dummy[5];
        @koordz[$counter2]=@dummy[6];
    };
};

for ($counter=1; $counter<1001; $counter++) {
    @hits[$counter]=0;};

$laengemax=0;

for ($counter=1; $counter<$counter2; $counter++) {

    for ($counter3=$counter+1; $counter3<$counter2; $counter3++) {
        $x=@koordx[$counter3]-@koordx[$counter];
        $y=@koordy[$counter3]-@koordy[$counter];
        $z=@koordz[$counter3]-@koordz[$counter];
        $laenge=sqrt($x*$x+$y*$y+$z*$z)*1e10*10;
        $laenge=int($laenge);
        @hits[$laenge]++;
        if($laengemax<$laenge){ $laengemax=$laenge;}
    };
};

$laengemax++;
for ($counter=1; $counter<$laengemax; $counter++){
    print output $counter, "    ", @hits[$counter],"\n";
};
```

```
close (output);  
close (arcfile);
```

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Michael Kröhn
Geburtsdatum	09. 01. 1972
Geburtsort	Aschaffenburg
Nationalität	deutsch
Familienstand	ledig
Adresse	Schubertstrasse 16 D-63743 Aschaffenburg Tel: 06151-162406 (Büro) / 0173-3178278 (privat) Mail: MKroehn@dkl.tu-darmstadt.de

Schule und Studium

Schule	1978 - 1982	Grundschule Obernau bei Aschaffenburg
	1982 - 1987	Friedrich Dessauer Gymnasium, Aschaffenburg
	1991	Abitur, Gesamtnote : 1,7
Studium	1991 - 1993	Physik, Technische Hochschule Darmstadt
	1993	Vordiplom, Gesamtnote: befriedigend
	1993 - 1996	Hauptstudium, Fachvorlesungen in Atom-, Kern- und Festkörperphysik, sowie Numerik.
Diplomarbeit	1995 - 1996	„Computersimulation amorpher Polymersysteme“ am Deutschen Kunststoff-Institut, Darmstadt
Diplom-Physiker	9/1996	Gesamtnote: gut, Fachsemester: 10
Promotion	seit 9/1996	„Computersimulation mechanischer Eigenschaften von Polymeren“ am DKI, Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 25.3.2002.